

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

18.03.02 «Энерго- ресурсосберегающие процессы в химической технологии,
нефтехимии и биотехнологии»

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: **Разработка технологии производства диметилового эфира на
базе агрегата синтеза метанола М-450 ООО «ТОМЕТ»**

Студент

В.Э. Коржов

(И.О. Фамилия)

_____ (подпись)

Руководитель

Ю.В. Чариков

(И.О. Фамилия)

_____ (подпись)

Допустить к защите

зав. кафедрой

«Рациональное

природопользование

и ресурсосбережение» к.п.н., М.В.Кравцова

(И.О. Фамилия)

_____ (подпись)

« _____ » _____ 20 _____ г.

Тольятти 2017 г.

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ

зав. кафедрой «РПиР»

_____ М.В.Кравцова
(подпись) (И.О. Фамилия)

« _____ » 20 ____ г.

ЗАДАНИЕ
на бакалаврскую работу

Студент: Коржов Вадим Эдуардович

Тема: Разработка технологии производства диметилового эфира на базе агрегата синтеза метанола М-450 ООО «ТОМЕТ»

1. Срок сдачи студентом законченной выпускной бакалаврской работы
04.06.2017г.

2. Исходные данные к бакалаврской работе:

2.1 Технологический регламент производства метанола М-450

3. Содержание бакалаврской работы:

3.1 Обзор свойств, технологий получения и перспектив использования диметилового эфира.

3.2 Анализ кинетики и аппаратурного оформления процесса синтеза диметилового эфира.

3.4 Расчет материального и теплового баланса, конструктивный расчет реактора.

4. Дата выдачи задания «26» января 2017г.

Руководитель бакалаврской

работы

Задание принял к исполнению

Ю.В. Чариков

_____ (подпись)

_____ (И.О. Фамилия)

В.Э. Коржов

_____ (подпись)

_____ (И.О. Фамилия)

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ

зав. кафедрой «РПиР»

(подпись) М.В.Кравцова
(И.О. Фамилия)

« ____ » _____ 20__ г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН
бакалаврской работы

Студента: Коржов Вадим Эдуардович

по теме: Разработка технологии производства диметилового эфира на базе агрегата синтеза метанола М-450 ООО «ТОМЕТ»

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение	15.05.2017	16.05.2017		
Обзор свойств, технологий получения и перспектив использования диметилового эфира	17.05.2017	19.05.2017		
Анализ кинетики и аппаратного оформления процесса синтеза диметилового эфира	20.05.2017	24.05.2017		
Расчет материального и теплового баланса, конструктивный расчет реактора	25.05.2017	01.06.2017		
Заключение	02.06.2017	03.06.2017		

Ю.В. Чариков

Руководитель бакалаврской работы

(подпись)

(И.О. Фамилия)

В.Э. Коржов

Задание принял к исполнению

(подпись)

(И.О. Фамилия)

АННОТАЦИЯ

Бакалаврскую работу выполнил: Коржов В.Э.

Тема работы: Разработка технологии производства диметилового эфира на базе агрегата синтеза метанола М-450 ООО «ТОМЕТ»

Научный руководитель: ассистент кафедры «РПиР» Чариков Ю.В.

Цель бакалаврской работы – модернизация технологии промышленного производства диметилового эфира

В работе были рассмотрена значимость и перспективы применения диметилового эфира, проанализированы существующие технологии промышленного производства, проанализирована возможность внедрения новой технологии на базе производства метанола

Бакалаврская работа состоит из введения, 2-х разделов, заключения, списка используемых источников - 51. Общий объем работы, без приложений 51 страница машинописного текста, в том числе 12 таблиц и 3 рисунка.

Во введении обосновывается актуальность проводимого исследования, описывается цель работы. В первой главе рассмотрены свойства диметилового эфира, области его применения, оценено значение в технике. Во второй главе описана технологическая схема процесса. В третьей выполнен расчет материального баланса и основного оборудования.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ОБЗОР СВОЙСТВ, ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА.....	7
1.1 Диметиловый эфир как топливо	7
1.1.2 Диметиловый эфир как источник водорода	14
1.1.3 Диметиловый эфир как пропеллент и хладагент	20
1.1.4 Обзор технологий производства	24
ГЛАВА 2. АНАЛИЗ КИНЕТИКИ И АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА	29
ГЛАВА 3. РАСЧЕТ МАТЕРИАЛЬНОГО И ТЕПЛОВОГО БАЛАНСА, КОНСТРУКТИВНЫЙ РАСЧЕТ РЕАКТОРА	35
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	46
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	47

ВВЕДЕНИЕ

Диметиловый эфир (метиловый эфир)- CH_3OCH_3 , молекулярная масса 46,07; бесцветный газ с запахом, напоминающим запах хлороформа. Температура плавления - $138,5\text{ }^\circ\text{C}$, температура кипения - $25,0\text{ }^\circ\text{C}$; плотность 2,091 г/л; вязкость.0,01 мПа*с ($20\text{ }^\circ\text{C}$);

Диметиловый эфир в промышленных масштабах получают по двум технологиям:

1. Дегидрирование метанола
2. Синтез из смеси оксидов углерода и водорода

Также диметиловый эфир в качестве примеси получается при промышленном синтезе метанола.

В лабораторных условиях диметиловый эфир получают воздействием серной кислоты на метанол

Диметиловый эфир имеет довольно широкий спектр применения, но в России нет ни одного производства выпускающего его в промышленных масштабах.

Целью работы является создание технологии промышленного производства диметилового эфира.

ГЛАВА 1. ОБЗОР СВОЙСТВ, ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА

1.1. Диметиловый эфир как топливо

Двадцать первый век поставил перед человечеством множество новых проблем. Колоссальный рост промышленного производства несет за собой не меньшее по своим масштабам воздействие на окружающую среду и в конечном итоге на человека как составную и неотъемлемую часть природы. Основным источником энергии на данный момент является нефть, запасы которой хоть и значительны, но все же не безграничны.

Нефтедобывающей отрасли в мире уже более 170 лет. Её запасы истощаются и в скором времени человечество столкнется с необходимостью перехода на альтернативные источники энергии. Причем другие виды топлива не должны требовать коренного переоборудования существующих устройств, использующих его.

Специалисты давно пытаются найти замену нефти. Альтернативами могут служить природный или попутный газ, либо уголь. В последние годы разработки нового топлива идут активно, поскольку ужесточились требования к чистоте автомобильного выхлопа.

Основные способы переработки природного газа представлены на рисунке - 1. Первой стадией традиционно является конверсия в смесь оксидов углерода и водорода называемой синтез-газом. На второй стадии из синтез-газа, как правило, с помощью катализаторов получают крупнотоннажные органические соединения.

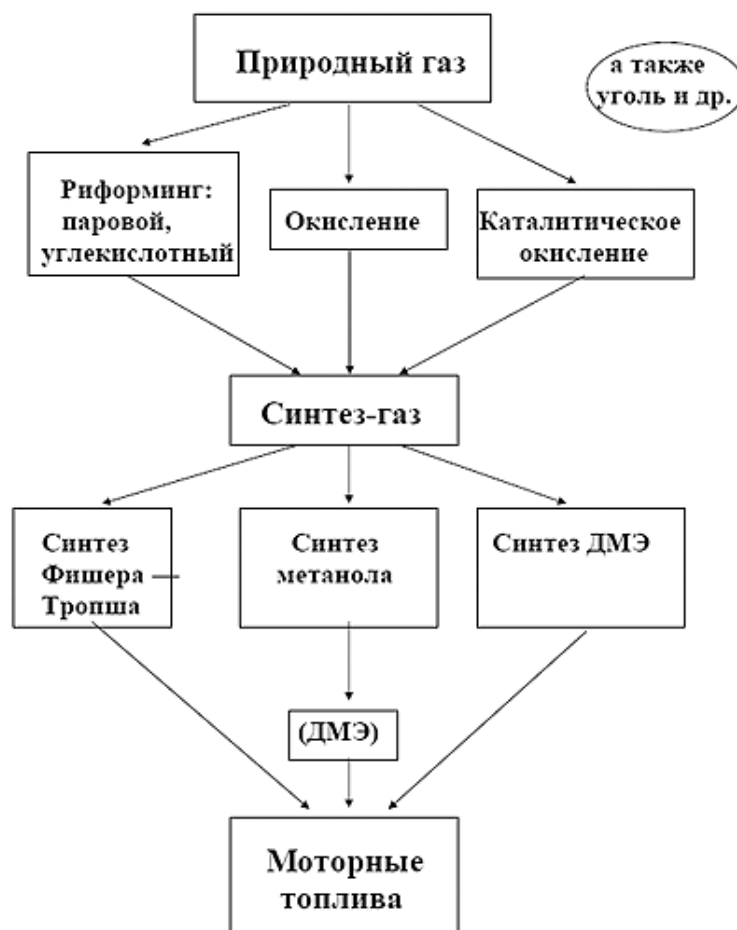


Рисунок 1- Основные пути переработки природного газа

Из рисунка видно, что существует несколько вариантов первичной переработки сырья. В промышленности широкое распространение получил паровой риформинг, каталитическое окисление. Гомогенное окисление и углекислотный риформинг в данный момент не используются индивидуально. Встречаются комбинации с другими видами. Например, пароуглекислотная конверсия метана в производстве метанола.

Дальнейшая переработка синтез-газа также имеет несколько вариантов. Наибольшее распространение на данный момент получил синтез метанола. Метанол – широко распространенный продукт крупнотоннажной химии, благодаря своему широкому спектру применения и отлаженной технологии производства. Процесс Фишера-Тропша используется для получения синтетической нефти. В мире функционирует лишь несколько

промышленных установок. Развитие данной технологии сдерживается высокой ценой получаемого продукта. По цене синтетическая нефть пока не может конкурировать с природной. Синтез диметилового эфира в промышленных масштабах только начинает зарождаться. Пока не существует полноценных крупнотоннажных производств, работающих по принципу прямого каталитического превращения синтез-газа

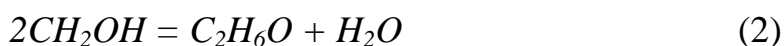
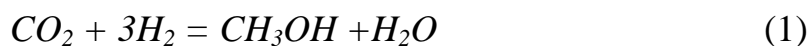
Промышленный синтез жидких продуктов из газообразного сырья достиг пик в годы второй мировой войны. Это связано недостатком нефтяных месторождений в Европе. Для ведения полномасштабных боевых действий требовалось колоссальное количество различного топлива. Немецкая промышленность перешла на выработку синтетической нефти из продуктов газификации угля. Что в значительной мере покрывало потребности ее армии. В Советском Союзе также велись опытные разработки топливом в которых служил бурый уголь. После окончания войны получение жидкого топлива через синтез-газ отпала. Промышленные производства перешли на выпуск метанола, аммиака и прочих продуктов. Резкий скачок производства произошел в нефтехимической отрасли. В 70-е годы произошел нефтяной кризис, возродивший интерес промышленников и ученых к использованию «не нефтяного» топлива. И возможно именно уголь станет ключевым сырьем после нефтяной эпохи. Одним из наиболее предпочтительных источников для производства альтернативного топлива является уголь. Его запасы по-настоящему огромны, по некоторым оценкам они превышают нефтяные в десятки раз. В настоящее время полноценно функционирует одно производство в Южной Африке использующее в качестве топлива каменный уголь. Продуктами являются парафины, бензин, газойль.

Вообще говоря, при реализации синтеза Фишера-Тропша возможно получить аналог природной нефти, то есть смесь парафинов достаточно разнообразного состава. Ей требуется дальнейшая переработка. Способы переработки хорошо изучены. Полученный продукт обладает

определенными достоинствами: отсутствие даже следов серы, что является одним из основных параметров качества нефтепродуктов, стабильный состав. Тем не менее переработка по такому способу рентабельна лишь в специфических географических и экономических условиях

Синтез метанола как вариант переработки в полной мере освоен промышленностью. Но его реализация сопряжена со значительными энергетическими затратами. Это связано с технологическими и термодинамическими особенностями процесса. Реакция синтеза обладает значительным тепловым эффектом. При этом повышение температуры смещает термодинамическое равновесие реакции в сторону разложения продуктов. Соответственно для того чтоб наиболее полно переработать сырье приходится пропускать через реактор значительные объемы, разбавленного балластом, синтез-газа. Получать из товарного метанола-ректификата бензин по просто невыгодно.

Неблагоприятную термодинамику процесса возможно нивелировать несколькими путями. Возможно снимать теплоту реакции путем внедрения в конструкцию реактора теплообменного оборудования с развитой поверхностью. Но это влечет за собой технологический трудности с распределением теплоносителя, созданием безградиентного теплового поля, а также ремонтными работами, обслуживанием и управлением процессом. Альтернативным решением является удаление из зоны реакции ее продуктов. Осуществление этого процесса физическими методами, такими как конденсация, адсорбция, энергетически невыгодно. Остается химический способ. Возможно проведение химической реакции реагентом которой будет метанол. Существует несколько возможных реакций, возможных при условиях синтеза метанола. Одной из них является получение диметилового эфира. Процесса описывается двумя уравнениями реакций:



В итоге достигается желаемый эффект метанол выводится из процесса, к тому же полученный диметиловый эфир может быть использован для синтеза синтетического бензина, использоваться как дизельное топливо и бытовой газ.

Диметиловый эфир имеет огромный потенциал и вполне возможно может стать одним из базовых продуктов крупнотоннажной химии в будущем. Он может быть использован в качестве сырья для синтеза широкого спектра органических веществ, бензина, сам может использоваться как альтернативное дизельному топливу. По физическим свойствам он близок к пропан-бутановым смесям, имеющим нефтяное происхождение и широко используемых в топливно-энергетическом комплексе. Может быть использована их инфраструктура перевозки, хранения и использования. Диметиловый эфир газ при нормальных условиях, сжижается при невысоких давлениях порядка 0,5 МПа при 22° С.

Альтернативным топливом для бензиновых двигателей вполне может стать сжиженный метан. Это не потребует принципиального изменения их конструкции. Перевод дизеля на метан сложен и экономически не целесообразен. Для дизельных двигателей подобной заменой может стать диметиловый эфир. Для этого требует лишь изменение некоторых узлов.

Для дизельных двигателей топливом будущего в России, США и Японии считается диметиловый эфир (ДМЭ), для производства которого имеется широкая сырьевая база, в том числе из возобновляемых ресурсов. Однако сегодня его в основном получают путем переработки природного газа. На первом этапе технологического процесса природный газ в процессе риформинга преобразуется в синтез-газ. Затем синтез-газ превращается в метанол. И только потом в результате экзотермической реакции дегидратации метанола получают диметиловый эфир. Этот процесс предполагает небольшие капиталовложения, но зато высокую стоимость конечного продукта. Другой вариант – прямой процесс конвертации синтез-

газа в метанол. Но он связан с большими инвестициями при меньшей стоимости продукта.

Из сопоставления физико-химических свойств ДМЭ и дизельного топлива можно оценить его преимущества и недостатки. Прежде всего отсутствие связей «углерод–углерод» в молекуле; большое содержание кислорода; исключительно хорошее распыление при впрыскивании ДМЭ в среду с температурой выше температуры кипения ДМЭ, что ведет к эффективному сгоранию топлива; высокое цетановое число ДМЭ, снижающее период задержки воспламенения и улучшающее сгорание. Это обуславливает принципиально другой, более низкий уровень выбросов частиц и окислов азота. Во-вторых, снижение уровня шума, снижение загрязнения масла сажей с повышением надежности двигателя. Наконец, поскольку диметиловый эфир практически не содержит серы, то уровень выбросов ее окислов исключительно низок.

В результате практического перевода дизельного двигателя на диметиловый эфир, впервые опробованного в России, были получены практически идентичные мощностные показатели дизеля по сравнению с работой на дизельном топливе. Переход на диметиловый эфир позволил снизить эмиссию NO_x в 2 раза, а дымность отработавших газов – в среднем в 4 раза. Уровень шума снижается на 8 дБ [5].

Таким образом, потенциальные преимущества диметилового эфира можно реализовать без существенных затрат. Сравнительные характеристики традиционного дизельного топлива и ДМЭ представлены в таблице 1.

Таблица 1.1 - Свойства дизельного топлива и ДМЭ

Свойства	Дизельное топливо	Диметиловый эфир
1	2	3
Сера, ppm	<500	<5

Продолжение таблицы – 1.1

1	2	3
Ароматические углеводороды, %	25	0
Кислород, %	следы	34,7
Давление насыщенных паров, бар	0,007	8
Температура кипения, ±С (1 бар)	180-370	25
Температура самовоспламенения, ±С	220	235
Теплотворная способность, МДж/кг	42,5	24,8
Цетановое число	40-55	55-60
Вязкость, сСт (40±С)	2,0-3,5	0,25
Плотность, кг/л (15±С)	0,84	0,66

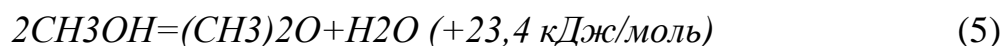
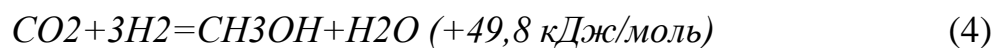
Диметиловый эфир в мировой практике получают дегидратацией метанола:



В России промышленного производства диметилового эфира не существует. Мировой выпуск не велик и составляет 200 тыс. тонн в год. Фактически диметилового эфира производится гораздо больше. Он является побочным продуктом производства метанола и удаляется из метанола-сырца ректификацией. Диметиловый эфир получается не в чистом виде, а в смеси с другими продуктами (карбоновые кислоты, альдегиды, кетоны и т.д.) что затрудняет его рациональное использование.

Метанол может быть превращен в углеводороды по следующей схеме:
метанол → ДМЭ → этилен → бензин

Процесс состоит из следующих реакций:



Процесс синтеза диметилового эфира по конверсии значительно превосходит процесс синтеза метанола. Выход целевого продукта при схожих условиях синтеза за один проход более чем в 3 раза выше. При этом аппаратное оформление процесса в целом схоже. Прямой синтез диметилового эфира из синтез-газа эффективнее синтеза метанола на 10-15%. При этом диметиловый эфир в настоящее время производят дегидратацией метанола.

Экспериментально проведен синтез бензина из диметилового эфира. В результате получен бензин с достаточно высоким октановым числом 92-95, полным отсутствием сернистых и ароматических соединений. Качественные показатели продукта впечатляют.

В свете вышеизложенного можно сделать вывод о том что в ближайшем будущем будут развиваться методы получения альтернативных источников топлива, основанные на газификации углеводородсодержащих веществ. В качестве сырья будут использоваться уголь, природный газ, отходы различных отраслей промышленности, возобновляемые ресурсы. Универсальным базовым продуктом химической промышленности может стать диметиловый эфир.

1.1.2 Диметиловый эфир как источник водорода

Водородная энергетика – перспективное направление развития техники в целом. Водород обладает рядом интересных свойств. Он легкий, реакционно активен, имеет высокий энергетический потенциал в качестве топлива. Впервые был получен в чистом виде еще в 18 веке. В разное время его использовали в воздухоплавании, сварке, химии и нефтехимии. Широкое применение водорода в качестве топлива долгое время сдерживалось его чрезвычайной взрывоопасностью и дороговизной производства. Череда

аварий в США (катастрофа «Гинденбурга», аварий ракетной техники и на флоте) значительно затормозила развитие водородной энергетики.

Советские ученые решили добывать из водорода энергию в виде электричества, напрямую окисляя его в водной среде, а не поджигая в смеси с кислородом. Для этого они использовали топливные элементы, в которых водород на специальной ионообменной мембране соединялся с кислородом, в результате чего получались вода и электричество. Технология получила широкое распространение во многих областях.

Для решения проблемы взрывоопасности водорода решение все же было найдено. Для этих целей начали использовать флегматизаторы. То есть вещества, добавление которых к водороду резко сужает его пределы взрываемости. Этот эффект был использован при создании прототипа легкового автомобиля компании BMW еще в семидесятых годах двадцатого века. Двигатель автомобиля работал на водороде, выхлоп состоял в основном из паров воды. Смесь дизельного топлива и водорода используется для работы двигателей седельных тягачей в США. Грузовик заправляется водой и дизельным топливом. В конструкцию топливной системы включен блок гидролиза воды, то есть водород получается непосредственно по месту потребления. Соляно-водородная смесь подается в цилиндры дизельного двигателя. Результатом внедрения такой системы является снижение расхода топлива, повышение чистоты выхлопа, небольшой рост удельной мощности двигателя. Примеси водорода благоприятно сказываются на эффективности процесса горения дизельного топлива.

Но большинство производителей пошли по пути создания электромобилей на топливных элементах. Ибо кроме «экологичности» у них есть масса других преимуществ. Например, гораздо более высокий (до нескольких раз) КПД двигателя или бесшумность.

Экологически чистые ДВС с высоким КПД порядка 75% уже давно построены и работают, но только пока на уровне опытных демонстрационных установок. Топливом для таких ДВС служит H_2 , а

продуктом его сжигания является H_2O . Горение H_2 происходит на основе следующей химической реакции:



Удельный тепловой эффект (143 МДж/кг) от сжигания H_2 в 3-3,5 раза превосходит бензины, теплотворная способность которых составляет 42-48 МДж/кг.

Несмотря на столь существенные энергетические и экологические преимущества H_2 , по многим причинам технического, технологического и экономического характера массовое внедрение водородного ДВС на транспорте пока невозможно.

Для сжижения H_2 требуются существенные затраты энергии, причём для хранения жидкого Водорода требуются сосуды с более чем внушительной толщиной стенок из-за мощного избыточного давления H_2 внутри сосуда, при этом масса баллона, вмещающего 1 кг жидкого Водорода, составляет порядка 80 кг, отчего на транспортном средстве, где такие баллоны будут установлены в качестве ёмкости для водородного горючего, далеко не уедешь.

В современной технике распространено три способа хранения водорода:

1. Сжатие
2. Сжижение
3. Адсорбция

Первый способ заключается в использовании мощного компрессорного оборудование и закачка сжатого газа в толстостенный сосуд. Технологически это сделать достаточно просто, но эксплуатация таких транспортных средств небезопасна. Любая утечка грозит мощным взрывом

Сжижение является более экономичным и безопасным способом. Реализация данного метода сопряжена со значительными технологическими трудностями. Во-первых, водород обладает достаточно низкой критической температурой. Поэтому охлаждать его придется до -253°C . Поддерживать

температуру на столь низком значении проблематично, так как нужна очень серьезная тепловая изоляция. Но даже ее применение не способно остановить постепенный нагрев топлива. При нагревании водород неизбежно испаряется и сбрасывается в атмосферу во избежание роста давления в топливном баке. Следствием этого процесса является опустошение топливного бака.

Адсорбция – наиболее перспективный способ. С развитием нанотехнологий были получены материалы, которые очень хорошо впитывают водород. Чаще всего в этом качестве используют металлы, образующие стабильные гидриды с водородом, также есть разработки на основе нанотрубок. Суть способа заключается в том, что подобные материалы могут «впитать» при охлаждении значительное количество водорода (до 80кг на 1 кг материала), при нагревании водород высвобождается и может быть использован в качестве топлива. Применение данного материала сдерживается его высокой стоимостью.

К этому необходимо добавить стремление H_2 к диффузии и текучести через стенки сосудов и к охрупчиванию материалов, из которых изготовлены сосуды для хранения H_2 .

Удельный расход энергии на сжижение H_2 составляет 30-40 кВтч/кг от сжигания первичного энергоносителя (метана), а себестоимость получения H_2 в промышленных масштабах достигает порядка 3 \$/кг.

Поэтому заманчивой технической задачей является получение водорода непосредственно на борту и расходовать его немедленно в движении транспортного средства, а для этого нужно иметь в качестве промежуточного топлива подходящее безопасное вещество, которое можно было бы на экономически целесообразном уровне производить в больших количествах.

В последнем десятилетии XX века после многочисленных проб, ошибок и опыта мировое сообщество нашло такое топливо – это диметиловый эфир. Как химическое вещество диметиловый эфир получен достаточно давно и изучен достаточно хорошо, но широкую известность

получил лишь в последнее время как новое, универсальное, эффективное и экологически чистое топливо, прежде всего, необходимое для ДВС транспортных средств и полученное, благодаря серьезным успехам физической химии в области катализа углеводородных реакций.

Долгое время ДМЭ был побочным продуктом в синтезе Метанола (метилового спирта, химическая формула CH_3OH), весьма ценного химического и энергетического продукта, а открытие диметилового эфира в качестве универсального топлива на первый взгляд было несколько банальным и состояло в том, что он после некоторых изменений в технологии стал главным продуктом, а метанол остался побочным продуктом

В итоге, с помощью использования диметилового эфира в некотором промежутке времени в качестве эффективного и экологически чистого топлива человеческая цивилизация сможет вплотную приблизиться к тотальному применению H_2 .

Ввиду этого заманчиво применение диметилового эфира с помощью обогащения его H_2 и сжигания новой горючей смеси можно добиться повышения КПД ДВС до 70-75%. Для достижения поставленной цели в совместном взаиморасположении и взаимодействии использованы следующие средства и способы:

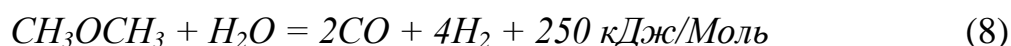
- 1) специальный катализатор (на основе элементов платиновой группы), ускоряющий течение углеводородных химических реакций и обеспечивающий снижение параметров для активации элементов реагирующих веществ.

- 2) утилизация сбросной теплоты от работающего ДВС в качестве энергии для расщепления молекул H_2O в физико-химических процессах.

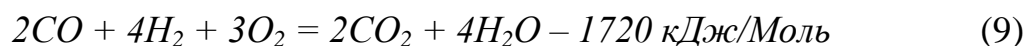
- 3) химико-физическая активность H_2O и ДМЭ к H_2O (растворимость ДМЭ в H_2O), позволяющая дать энергию возбуждения для каталитического расщепления H_2O на H_2 и O_2 . Гидратация CH_3OCH_3 (ДМЭ) в CH_3OH (метанол) представляет собою экзотермический процесс с выделением 6,3 кДж/моль CH_3OCH_3 теплоты.

Энергетическое устройство, работающее с обогащением диметилового эфира H_2 в упрощённом виде устроено следующим образом:

ДМЭ из сосуда вместе с H_2O из входа и теплотой из циркуляционного теплопровода поступает в паровой реформер-радиатор с катализатором, где при температуре $200-300^\circ C$ или $473-573K$ и давлении $0,5-0,7$ МПа происходит следующая каталитическая реакция с образованием синтез-газа:



Из парового реформера-радиатора синтез-газ в виде $2CO + 4H_2$ далее поступает в ресивер и затем для сжигания в ДВС. Реакция горения синтез-газа в ДВС протекает в соответствии со следующим уравнением:



В результате осуществлённого парового риформинга, диметиловый эфир в присутствии катализатора и утилизации сбросной теплоты от ДВС теплотворная способность CH_3OCH_3 с $32,1$ МДж/кг повысилась до $37,8$ МДж/кг со всеми вытекающими из этого следствиями существенного повышения КПД на ДМЭ до $70-75\%$.

Диметиловый эфир может быть использован для получения H_2 с целью его последующего электрического окисления в ЭлектроХимических Генераторах (ЭХГ) или в Топливных Элементах (ТЭ) и выработки электроэнергии.

Хорошо известны водородно-кислородные (воздушные) ТЭ, в которых энергия химических реакций может прямо преобразована в электрическую энергию. Реакция электрического окисления H_2 в ТЭ для получения электроэнергии происходит следующим образом:

$2H_2 + O_2 = 2H_2O - 4e^-$ (электричество, минуя преобразование в тепло, от 4-х протонов $4H^+$ 2-х молекул H_2).

Средний КПД водородно-воздушных ЭХГ (ТЭ) находится на уровне 75% . Средняя стоимость ТЭ составляет $250\$$ /кВт мощности. Мощность и массогабаритные показатели ТЭ (ЭХГ) зависят от скорости генерации электрического тока, увеличение которого в свою очередь достигается путём

повышения температуры и давления подаваемого топлива, а также с помощью применения соответствующих катализаторов для электродов.

Существует возможность совершить с помощью ДМЭ качественный скачок в энергетике транспорта и перевести в ближайшее время весь средний и тяжёлый транспорт на электрическую тягу с собственным автономным Химическим Источником Питания (ХИП), безвредным для окружающей среды.

Таким образом, замысел учёных и инженеров, чтобы на технически и экономически целесообразном уровне производить H_2 на борту и расходовать его немедленно в движении транспортного средства реализован и осуществлён. Дело теперь заключается в широких масштабах применения достижений научно-технического прогресса[5,6,7].

1.1.3 Диметиловый эфир как пропеллент и хладагент

Для создания избыточного давления в аэрозольных баллонах для выдавливания и распыления различных веществ в воздушной среде используются специальные химически инертные вещества - пропелленты. К их числу относятся различные углеводородные газы, галогеноводороды и т.д. Основными их отличительными особенностями являются химическая инертность, безвредность и высокое давление насыщенных паров при нормальных условиях.

Основным видов пропеллентов до семидесятых годов двадцатого века применялись галогеноводороды. Они обладают всеми вышеописанными свойствами пропеллентов, но имеют ряд недостатков. Они реагируют с водными растворами распыляемых активных веществ, продукты реакций вызывают коррозию сосудов, достаточно дорого стоят.

Открытие негативного влияния галогеноводородов на озоновый слой Земли стало толчком к исследованиям альтернативных хладагентам. В качестве замены используются другие инертные вещества: пропана, бутана, изобутана и их смесей, диметилового эфира, N_2 , N_2O , CO_2 и т.п. Разрабатываются

беспропеллентные способы распыления жидкости. В 1985 году была принята Венская конвенция о защите озонового слоя, а в 1987 году – Монреальский протокол о мерах по защите озонового слоя, требовавший сначала сократить производство и использование хлорсодержащих хладагентов, а затем и совершенно изъять их из употребления.

Сейчас ДМЭ постепенно становится самым распространенным пропелентом. Так в США около 90% пропелентов для аэрозолей – ДМЭ.

Также ДМЭ в ближайшее время может стать основным хладагентом. Сравнительная характеристика ДМЭ с прочими хладагентами приведена в таблице 2.

Таблица 1.1.3- Свойства распространенных хладагентов

Температура	Теплота испарения, кДж/кг, при давлении 0,1013 Мпа			
	Диметиловый эфир	Пропан-бутан	Фреон(R-22)	Аммиак
1	2	3	4	5
-30	474,16	412,14	226,52	1360,8
-20	462,44	401,7	219,52	1328,4
-10	450,22	390,78	212,14	1294,6
0	437,44	379,32	204,31	1259,3
10	424,01	367,22	195,96	1222,2
20	409,85	354,39	186,99	1183,3
30	394,84	340,69	177,25	1142,2
40	378,84	325,92	166,54	1098,4

Так НИИ ЭМ МГТУ им.Н.Э.Баумана, в сотрудничестве с основными производителями холодильного оборудования в России участвуют в комплексной программе "Диметиловый эфир" по переводу холодильного оборудования и дизельных двигателей на использование экологически безопасных рабочих тел (диметилового эфира, пропана, бутана, изобутана и их смесей). Целью программы является перевод бытовой холодильной техники на экологически чистый хладагент - диметиловый эфир.

Предлагаемая программа по переводу холодильной техники России на использование озонобезопасных и "непарниковых" хладагентов является частью комплекса мер, проводимых мировым сообществом в рамках выполнения Монреальского и Киотского протоколов по веществам, разрушающим озоновый слой и создающим "парниковый" эффект в атмосфере Земли. Выполнение этих соглашений должно привести к вытеснению широко применяющихся веществ, входящих в группу гидрофторхлоруглеродов, гидрофторуглеродов и фторуглеродов.

Альтернативой им общепризнано представляются так называемые природные хладагенты: углеводороды, аммиак, уголекислота - большинство из которых являются горючими, и тем не менее Европейские страны уже предусмотрели в своих стандартах возможность использования пожароопасных веществ - углеводородов в герметичных холодильных системах с массой заправки до 150 грамм (в некоторых странах - до 250 грамм). Российский ГОСТ 60335-2-24-2001 разрешает использование пропана, бутана и их смесей массой заправки до 150 грамм в бытовых холодильниках и морозильниках. В настоящее время за рубежом в качестве рабочего вещества начал применяться изобутан (Германия, Италия, Украина), имеющий нормальную температуру кипения $-11,7^{\circ}\text{C}$, что не обеспечивает эффективную работу морозильников (температура до -25°C). Возможное использование смеси "пропан-бутан" связано с рядом недостатков. Применение пропана резко повышает давление и требует переделки компрессоров. Вариант решения проблемы, предлагаемый кафедрой Э-4 МГТУ им.Н.Э.Баумана, - использовать в качестве хладагента диметиловый эфир (ДМЭ). Это - углеводород ($\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$), применявшийся еще в XIX веке, но вытесненный впоследствии аммиаком и ныне запрещенными гидрофторхлоруглеродами (R12, R113, R22, R502 и др). Однако в отличие от аммиака ДМЭ - нетоксичен и имеет нормальную температуру кипения $-24,9^{\circ}\text{C}$, что позволяет его использовать и в холодильниках и морозильниках. По своим свойствам: давлению

конденсации, объемной холодопроизводительности ДМЭ очень близок к наиболее широко применявшимся R12 и R134a, первый из которых попал под запрет Монреальским, а второй - Киотским протоколами. Применение ДМЭ вместо этих хладагентов не требует переделки компрессора и замены масла, обеспечивая при этом снижение энергопотребления и уменьшение массы заправки в 3-4 раза. Эксперименты по замене R12 и R134 на ДМЭ успешно проведены в МГТУ им. Н.Э.Баумана, и результаты опубликованы. Стоимость ДМЭ на порядок ниже, чем у R12 и R134a. В настоящее время ДМЭ используется как пропеллент - наполнитель аэрозольных баллончиков.

Предусматриваются, также разработки на основе ДМЭ, смесей, которые могут улучшить в дальнейшем характеристики холодильного оборудования. Наиболее эффективным по затратам энергии в холодильных установках является аммиак, широко применяемый в данный момент в мировой практике. Однако этот хладагент имеет существенный недостаток - токсичность. Запасы аммиака в г.Москве, например, составляют порядка 1200 тонн, что представляет определенную угрозу населению в случае технологических аварий или террористических актов. Однокомпонентного хладагента, альтернативного аммиаку, пока нет. Тем не менее смеси хладагента - азеотропная смесь диметилового эфира и аммиака с массовыми концентрациями 40% и 60% соответственно - может заменить чистый аммиак в ближайшем будущем. По термодинамическим данным этот смеси хладагент близок к чистому аммиаку. В Европе несколько лет ведутся исследования свойств этого хладагента, созданы экспериментальные установки. В МГТУ им. Н.Э.Баумана на кафедре Э-4 также ведутся исследования свойств хладагента - смеси "ДМЭ - аммиак" и показателей работы холодильных машин на новом хладагенте. В инициативном порядке совместно с Московским заводом "Компрессор" проводятся испытания промышленной холодильной машины с винтовым компрессором холодопроизводительностью 130 кВт. Новый смеси хладагент имеет преимущества, обусловленные присутствием ДМЭ: растворимость в

минеральных маслах, совместимость с медью и ее сплавами, повышение холодильного коэффициента, уменьшение (на 40%) запасов аммиака в городе. Свойства нового хладона - смеси прогнозируют применение его в аммиачных системах без изменения конструкции компрессора и с возвратом смазки[8,9].

1.1.4 Обзор технологий производства

В промышленности диметиловый эфир получают путем дегидратации метанола. Процесс осуществляется в 3 стадии. Сначала из исходного сырья получают синтез-газ. Далее синтез-газ перерабатывают в метанол. Затем из метанола синтезируют диметиловый эфир. Процесс проводят в разных реакторах и последние его стадии сопряжены со значительным объемом рецикла. Вместе с тем данный процесс отличается высокой селективностью синтеза ДМЭ по синтез-газу.

Для уменьшения количества оборудования предприняты попытки использования бифункционального катализатора. Он состоит одновременно из компонентов, ускоряющих реакцию синтеза метанола и его дегидратацию. При этом продуктом, выходящим из реактора, является диметиловый эфир со значительным содержанием непрореагировавшего метанола.

Очевидна и плата за упрощение аппаратного оформления и использование «бифункционального» катализатора:

а) проблема с теплоотводом (синтез метанола и его дегидратация идут с выделением большого количества тепла)

б) необходимость утилизации побочных продуктов – метанола (обычно его снова превращают в синтез-газ, направив в генератор синтез-газа) и углекислого газа. В итоге селективность получения ДМЭ из синтез-газа в одну стадию редко превышает 70-85%.

Опытные установки получения диметилового эфира из природного газа разной мощности и работающие по первому и второму способам имеются в Европе и Азии.

Компания Haldor Topsoe – европейский лидер в указанной области - занимается получением ДМЭ с начала 80-х. Первоначально ДМЭ рассматривался в основном как сырье для получения синтетического бензина. Однако после того, как выяснилось, что это альтернативное дизельное топливо, ДМЭ позиционируется Haldor Topsoe как «многоцелевой» коммерческий продукт.

Потребителю Haldor Topsoe предлагает оба варианта получения диметилового эфира, называя их, соответственно, «Технология Дегидратации» (Dehydration Technology) и «Интегральная Технология» (Integrated Technology).

На сегодняшний день основное достижение Haldor Topsoe в продвижении технологии ДМЭ – лицензионное соглашение, контракт на инжиниринговые услуги и поставку катализаторов с иранской Zagros Petrochemical Company. Отметим, что иранцы выбрали классическую «дегидратацию» (производство метанола + отделение дегидратации), а не одностадийный процесс. Впечатляет запланированная производительность завода – 800 000 тонн ДМЭ в год. Отметим, что упор именно на производство метанола хорошо согласуется со стратегией Ирана по увеличению доли в мировом производстве метанола с 1,49% до 9,15% (до 5,43 миллионов тонн в год).

Haldor Topsoe специализируется на разработке катализаторов и процессов на их основе. Штаб-квартира в Копенгагене (Дания), годовой оборот - \$262 миллиона, 1600 работников (включая аффилированные компании и представительства). Производство катализаторов и некоторых видов специального оборудования налажено в Дании и США. Исследования новых процессов, включая производство ДМЭ, проводятся на опытной установке производительностью 100-200 нм³/ч природного газа и кислорода (или воздуха).

С середины 90-х в этой стране усилиями компании НКК, при поддержке Агентства природных ресурсов и энергетики Министерства

экономики и других госорганов, планомерно развивается технология одностадийного получения ДМЭ (второй способ).

В качестве основного источника сырья предполагается использовать шахтный метан, который превращается в синтез-газ ($H_2/CO = 1$) в каталитическом паро-углекислотном риформере.

Эксперименты 1997-2000 г.г. проходившие на опытной установке производительностью 5 тонн ДМЭ в день, позволили в 2001 году предложить концепцию производства ДМЭ из шахтного метана мощностью 100 тонн в день.

Для реализации проекта была создана новая структура - DME Development Co., Ltd. (уставной капитал - ¥3.3 миллиона), учредителями и соинвесторами которой стали десять крупных компаний. К ноябрю 2003-го года на опытном заводе в г. Shiranuka-cho (о. Хоккайдо) была построена демонстрационная «100-тонная» установка. На сегодняшний день – это самая крупная из имеющихся установок получения диметилового эфира в мире.

В декабре 2003-го начались экспериментальные пуски генератора синтез-газа (на природном газе, а не шахтном метане), а с 21 декабря 2003-го по 26 января 2004-го прошли пробные синтезы ДМЭ (всего установка проработала 46 дней). На 2004-2006 г.г. были запланированы еще 5 пробных пусков общей продолжительностью по 3 месяца каждый, однако сообщений о них не последовало.

Вместо этого было заявлено, что «начиная с июня 2004-го, DME Development вновь собирается запустить производство на 2 месяца, после завершения вскрытия и проверки оборудования».

Основные достижения DME Development Co. таковы: побочные продукты одностадийного синтеза диметилового эфира (углекислый газ и метанол) утилизируются в каталитическом риформере, конверсия синтез-газа с учетом рецикла около 80%, селективность получения ДМЭ около 70% (остальное метанол, CO_2 и примеси). Пробные пуски 100-тонной установки

выявили сложности со стабильной работой колонны синтеза диметилового эфира (по-видимому, сказывается проблема отвода реакционного тепла).

При заявленной производительности 100 тонн в день за 46 дней работы установка произвела 1240 тонн ДМЭ. Из них большая часть была снова направлена в каталитический риформер и превращена в синтез-газ, а 140 тонн оставлены в хранилище для испытаний.

Ускоренное развитие производства диметилового эфира (ДМЭ) из каменного угля – вот, по данным аналитиков из Poten & Partners, одно из ключевых направлений развития топливной индустрии Китая. Чтобы получить ДМЭ из угля, последний сначала газифицируется при высокой температуре, а затем полученный поток газа высокого давления превращается в синтез-газ. После удаления серы и CO₂ синтез-газ конвертируется в ДМЭ в реакторах с диспергированным в жидкости катализатором. На ряде предприятий ДМЭ получают дегидратацией метанола, в том числе и из импортируемого.

Помимо использования диметилового эфира как замены сжиженного нефтяного газа (LPG) для домашнего и промышленного использования, ДМЭ также рассматривается в Китае как альтернативное дизтопливо для грузовых/автобусных двигателей и как экологически чистое топливо для электростанций.

Первый завод по производству ДМЭ был построен в Китае в 2003 году, а сегодняшнее производство этого продукта достигает 400 тыс. тонн в год. Poten & Partners отмечают хорошие экономические показатели существующих производств.

Вдохновленная сравнительно невысокими капитальными затратами и быстрой окупаемостью, ведущий производитель ДМЭ, China Energy, собирается, как минимум, в 1,5 раза расширить производство для получения нового потребительского продукта – смеси ДМЭ со сжиженным пропан-бутаном. Согласно проведенным исследованиям, смесь ДМЭ с сжиженным

нефтяным газом в пропорции 1:4 не требует переделки существующего оборудования для использования LPG конечным потребителем.

В 2007 году вступят в строй два завода – 210 тысяч тонн/год в Шеньхуа (сырье – каменный уголь) и 200 тысяч тонн/год в Шанхае (сырье – импортируемый метанол). Более туманны перспективы строительства в богатой углем Внутренней Монголии (Ордос, северный Китай) крупнейшего в мире завода ДМЭ производительностью 3 млн. тонн/год. Партнеры по проекту, China Petroleum & Chemical Corporation (Sinopec) и China National Coal Group, планируют построить трубопровод до портового города Таншаня и осуществлять поставки ДМЭ потребителям морем[10,11].

ГЛАВА 2. АНАЛИЗ КИНЕТИКИ И АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА

2.1 Описание технологической схемы агрегата синтеза метанола

В качестве базового производства для разрабатываемой технологии выберем производство метанола производительностью 450 тыс. тонн в год. Проект фирмы Methanol Casale. Технологическая линия выполнена по проточной схеме без дублирования основного оборудования. Процесс строится на получении синтез-газа состоящего из окислов углерода и водорода из природного газа и дальнейшее получение метанола в проточно циркуляционной схеме с использованием многополочного реактора. Слои катализатора работают в адиабатическом режиме, между полками установлено теплообменное оборудование для снятия тепла реакции. В данной схеме достигается максимальная степень переработки исходного сырья.

Выбор в качестве базовой технологии крупнотоннажного производства метанола обусловлен возможностью выбора источника сырья из синтез-газа и собственно метанола, широкими возможностями внедрения реакторного блока синтеза диметилового эфира, и близостью технологических параметров для проведения процесса, без существенных изменений технологической схемы. Кроме того, появляется возможность расширения номенклатуры выпускаемой продукции, что в свою очередь повышает экономическую эффективность производства.

В качестве исходно сырья для производства метанола используется метан. Поступающий из магистрального трубопровода с давлением до 4 МПа и температурой от -30 до +30°C.

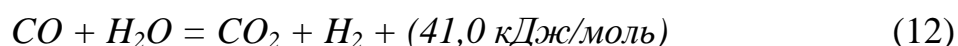
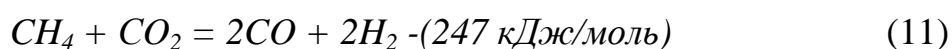
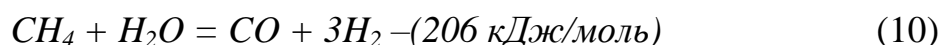
Для переработки из поступающего газа необходимо полностью удалить из него сернистые соединения. К ним относятся меркаптаны, сероводород, сульфиды и т.д. Каталитическое гидрирование проводят в реакторе гидросероочистки. Для протекания процесса необходим водород. Его берут

или из сети предприятия или используют продувочный газ отделения синтеза метанола.

Газ подогревается в вспомогательных теплообменниках и в змеевике печи риформинга. Далее газ с температурой до 400°C подается непосредственно в реактор. Давление потока не должно превышать 4 МПа. В реакторе находятся две полки с катализатором. На первой по ходу газа расположен алюмокобальтмолибденовый катализатор гидросероочистки. На второй поглотитель сероводорода на основе оксида цинка. Катализатор первой полки не расходуется в процессе. Цинковый поглотитель связывается необратимо с сероводородом, то есть не может быть регенерирован без остановки технологического процесса. На первой полке происходит каталитическое гидрирование всех серосодержащих соединений в сероводород. На второй поглотитель сероводорода.

Газ не содержащий серы смешивается с паром среднего давления и диоксидом углерода. Потоки дополнительно подогреваются в блоке теплообменной аппаратуре печи риформинга.

Далее смесь поступает в реакционные трубы печи риформинга. В реакционных трубах находится никелевый катализатор, ускоряющий реакции пароуглекислотного риформинга. Процесс описывается следующими уравнениями:



Процесс проходит при температурах 870-890°C, давлении не выше 2 МПа, соотношение пар:газ поддерживают в пределах 2,6-3,2. Параметры определяются кинетикой реакций. Повышенная температура, пониженное давление и избыток воды смещают равновесие реакций вправо.

Реакции эндотермичны и требуют больших затрат тепловой энергии. Она получается за счет сжигания природного газа на горелках в межтрубном пространстве реактора.

В зоне горения поддерживается разрежение при помощи дымососа. Струи факелов располагаются строго параллельно реакционным трубам.

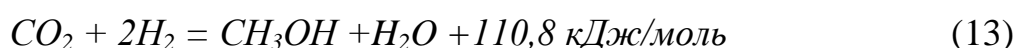
Тепло газа, прошедшего реактор, используется для получения пара высокого давления. Газ поступает в межтрубное пространство котлов-утилизаторов. В трубах Фильда циркулирует вода, которая при вскипании охлаждает газовый поток. Далее вода поднимается в паросборник где вскипает. Пар применяется для приводов турбин динамического оборудования.

Вышедший из котлов газ направляется в кубовые кипятильники ректификационных колонн для более полного использования его тепла. Также в схему включены дополнительные теплообменники-рекуператоры. Вода отделяется от аза в сепараторах и, пройдя отпарную колонну, поступает на отделение водоподготовки.

После охлаждения синтез-газ поступает на всас первой ступени компрессора синтез-газа. Температура газа не должна превышать 45° С, давление 2,1 МПа. Синтез-газ сжимается до давления порядка 5 МПа. Проходит межступенчатый холодильник и сепаратор, где отделяется конденсат, и поступает на всас второй ступени.

После второй ступени сжатия синтез-газ смешивается с рециркуляционным потоком контура синтеза. Смесь потоков направляется на блок синтеза. Проходит теплообменное оборудование, где нагревается и подается на первую полку реактора синтеза метанола.

Реактор синтеза представляет собой горизонтальный аппарат с четырьмя катализаторными полками, работающими в адиабатическом режиме. Между полками встроены котлы утилизаторы и теплообменник. В котлах-утилизаторах получается пар низкого давления, в теплообменнике происходит, нагрев входящего потока газа. Назначение теплообменного оборудования – снятия тепла газа полученного в результате реакции. Реакции синтеза метанола представлены ниже:





Совместно протекают две реакции: непосредственно синтез метанола и реакция равновесия водяного газа. Причем по реакции равновесия водяного газа связывается вода – продукт первой реакции.

В основу работы блока синтеза положена проточно рециркуляционная схема. То есть синтез-газ проходит через слои катализатора, которые представляют из себя по сути адиабатические реактора. Полученный метанол конденсируется газ после конденсации направляется на смешение со свежим потоком синтез-газа. Часть газа выводится из цикла для регулирования состава газа на входе в колонну. И цикл продолжается. Такая схема позволяет максимально полно перерабатывать сырье.

Газ проходящий реактор поступает сначала, а теплообменник подогревающий газ, входящий в блок синтеза. Там он охлаждается. Дальнейшее охлаждение синтез-газа проходит в воздушном конденсаторе. Далее поток газожидкостная смесь остужается в водяном теплообменнике, охлаждаемом оборотной водой. В процессе ступенчатого охлаждения из смеси выделяется конденсат – метанол-сырец. Он представляет из себя раствор метанола, с примесями воды и продуктов побочных реакций.

Метанол-сыре отделяется от газовой фазы в соответствующем сепараторе. Далее он поступает в следующий сепаратор, где при сбросе давления из жидкой фазы выделяются растворенные в ней газы. Газы используются в качестве топлива для печи риформинга.

Газы, выходящие из первого сепаратора, направляются в циркуляционную ступень компрессора синтез-газа, где сжимаются до давления 10 МПа и далее смешиваются со свежим газом второй ступени сжатия компрессора. Определенное количество газа рецикла направляется на сжигание в печь риформинга и на смешивание природным газом до стадии сероочистки.

Из сепаратора второй ступени жидкий метанол-сырец по уровню выдается в сборник метанола-сырца.

Далее метанол-сырец с температурой 40 - 60°C перекачивается из сборника насосом на питание колонны отгонки легких фракций.

Легкокипящие примеси образуют с водой азеотропную смесь с меньшей по отношению к метанолу температурой кипения, что позволяет удалить их из метанола-сырца в дистиллят колонны отгонки легких фракций.

Для нейтрализации кислот, омыления аминов и карбониллов в питание колонны V-1302 дозируют раствор NaOH.

Предварительно подогретый до температуры 40 - 60°C метанол-сырец подается на одну из тарелок питания колонны отгонки легких фракций.

В процессе ректификации пары от верхней тарелки колонны, содержащие метанол и легколетучие компоненты поступают в конденсатор воздушного охлаждения, жидкая фаза стекает из в сборник флегмы, откуда газовая фаза поступает в водяной конденсатор.

Жидкая фаза из конденсатора стекает обратно в сборник флегмы.

Газовая фаза из водяного конденсатора, состоящая из легколетучих компонентов, проходит сепаратор и сбрасывается с температурой 30 - 50°C и давлением 0,06 МПа в коллектор легких фракций на стадию конверсии метана.

Флегма по уровню в сборнике V-1305 с температурой 50 - 80°C подается насосом на верхнюю тарелку колонны.

Кубовая жидкость по уровню в колонне с температурой 40 - 120°C подается насосом на тарелки питания № 53-61 товарной колонны получения метанола-ректификата.

Подвод тепла в колонну осуществляется через кубовый кипятильник за счет рекуперации тепла газа стадии конверсии метана и через паровой кубовый кипятильник, за счет теплоты конденсации пара НД:

В результате тепловых и массообменных процессов метанол и небольшое количества легколетучих примесей концентрируются на верхних тарелках колонны. Пары метанола от верхней тарелки поступают в воздушный холодильник, где конденсируются и стекают в сборник флегмы.

Флегма с температурой 40 - 100°C насосом подается на верхнюю тарелку колонны.

Легколетучие примеси из сборника периодически, по мере накопления, сдуваются на факел.

Метанол-ректификат отбирается с тарелки №3 и охладившись в водяном холодильнике до температуры не более 40°C выдается на склад метанола.

Кубовая вода откачивается насосами, предварительно охлаждаясь в теплообменнике до не более 60°C, нагревая питание колонны, в химически загрязненную канализацию предприятия.

Предусмотрен рецикл части данного потока обратно в сепаратор метанола-сырца, для поддержания содержание воды в питании колонны отгонки легких фракций не менее 20% (вес.) и абсорбции метанола из газовой фазы сепаратора.

ГЛАВА 3. РАСЧЕТ МАТЕРИАЛЬНОГО И ТЕПЛОВОГО БАЛАНСА. КОНСТРУКТИВНЫЙ РАСЧЕТ РЕАКТОРА

Задача, поставленная в данной работе может быть решена по средствам установки дополнительного реактора в существующую технологическую схему агрегата синтеза метанола. Как было отмечено ранее, промышленно применены две технологии синтеза ДМЭ: прямой синтез из синтез-газа и дегидратация метанола.

Был произведен расчет оптимального места для реактора синтеза диметилового эфира. Выбрано два наиболее подходящих места:

1. Сразу после реактора синтеза метанола
2. На линии вывода метанола-сырца из сепаратора 1-ой ступени

Данные о количественном и качественном составе газа в предполагаемых местах установки реактора приведены в таблицах 3,4.

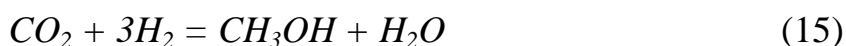
Таблица 3 - Состав газа

Компонент	Мол. вес	Состав, % мол	Состав, % масс	Расход, кмоль/ч	Расход, кг/ч
1	2	3	4	5	6
CH ₄	16	26,146	45,356	8124,94	129999
H ₂	2	61,285	13,289	19044,5	38088,9
H ₂ O	18	2,0065	3,9158	623,517	11223,3
Ar	39	0,0929	0,3928	28,8641	1125,7
N ₂	28	2,4775	7,5213	769,904	21557,3
CO	28	0,3637	1,1042	113,035	3164,97
CO ₂	44	1,5024	7,1673	466,884	20542,9
CH ₃ OH	32	6,1259	21,253	1903,62	60915,9
C ₂ H ₆ O	46	0	0	0	0
Итого		100	100	31075,2	286618

Таблица 3.1 - Состав газа

Компонент	Мол.вес	Состав, % мол	Состав, % масс	Расход, кмоль/ч	Расход, кг/ч
1	2	3	4	5	6
CH ₄	16	0,6001	0,3387	14,6788	234,86
H ₂	2	0,1868	0,0132	4,56831	9,13662
H ₂ O	18	25,291	16,058	618,633	11135,4
Ar	39	0,0028	0,0038	0,06757	2,63518
N ₂	28	0,0318	0,0314	0,77729	21,764
CO	28	0,0041	0,004	0,10021	2,80575
CO ₂	44	0,3653	0,567	8,93666	393,213
CH ₃ OH	32	73,519	82,984	1798,35	57547,1
C ₂ H ₆ O	46	0	0	0	0
Итого		100	100	2446,11	69346,9

Синтез диметилового эфира протекает в соответствии с уравнениями:



Преимущество первого варианта расположения заключается в том, что температурный режим процесса, и параметры катализатора способствуют не только получению диметилового эфира, но и дополнительному синтезу метанола за счет сдвига термодинамического равновесия. фактически при осуществлении синтеза диметилового эфира, метанол выводится из системы, в соответствии с (15) и равновесие системы смещается в сторону его образования, по реакции (16). Вместе с тем метанол является реагентом в реакции (17). То есть выход целевого продукта должен быть больше.

Второй вариант привлекателен высокой концентрацией метанола, а также относительно небольшими размерами предполагаемого реактора в

связи с меньшим расходом реакционного потока. Но вместе с тем к системе необходимо будет подвести дополнительное тепло так как по данным [13] наиболее оптимальная температура для процесса жидкофазной дегидратации метанола в диметиловый эфир является температурный интервал 100-150°C.

При помощи программного обеспечения фирмы «Технософт» «Технолог» были просчитаны два варианта расположения реактора. Моделью расчета был принят адиабатический реактор. Результаты расчета первого варианта представлены в таблице 5.

Таблица 3.2 - Расчет состав газа

Компонент	Мол. вес	Состав, % мол	Состав, % масс	Расход, кмоль/ч	Расход, кг/ч
1	2	3	4	5	6
CH ₄	16	26,318	45,356	8124,94	129999
H ₂	2	60,846	13,107	18784,2	37568,4
H ₂ O	18	4,9616	9,6195	1531,74	27571,3
Ar	39	0,0935	0,3928	28,8641	1125,7
N ₂	28	2,4939	7,5213	769,904	21557,3
CO	28	0,2251	0,6788	69,4814	1945,48
CO ₂	44	1,3275	6,2914	409,827	18032,4
CH ₃ OH	32	0,9758	3,3635	301,26	9640,32
C ₂ H ₆ O	46	2,7588	13,669	851,698	39178,1
Итого		100	100	30871,9	286618

Аналогичным способом получен результат расчета по второму варианту. Полученные данные приведены в таблице 6:

Таблица 3.3 - Расчет состав газа

Компонент	Мол. вес	Состав, % мол	Состав, % масс	Расход, кмоль/ч	Расход, кг/ч
1	2	3	4	5	6
CH ₄	16	0,5443	0,3387	14,6788	234,86
H ₂	2	14,097	1,0965	380,186	760,372
H ₂ O	18	47,476	33,235	1280,43	23047,7
Ar	39	0,0025	0,0038	0,06757	2,63518
N ₂	28	0,0288	0,0314	0,77729	21,764
CO	28	0,0007	0,0007	0,01793	0,50197
CO ₂	44	4,94	8,4534	133,232	5862,21
CH ₃ OH	32	3,7419	4,6569	100,919	3229,4
C ₂ H ₆ O	46	29,169	52,183	786,687	36187,6
Итого		100	100	2696,99	69347

Расчет ведется до достижения равновесного состояния системы. То есть состав смеси поступающая в катализаторную зону начинает двигаться к равновесному состоянию, тепло выделяющееся при этом идет на саморазогрев. При достижении равновесия рост температуры прекращается, то есть тепло выделяемое в экзотермических реакциях процесса равно теплу, поглощаемому эндотермическими стадиями, и процесс стабилизируется. Конечная температура смеси для первого варианта равна 263,7° С, при начальной 233,7°С[12], для второго варианта 115,7° С, при начальной 100° С[13].

Анализируя полученные результаты, приходим к выводу о том, что наиболее оптимален первый из рассматриваемых вариантов. При его реализации наблюдается более высокий выход целевого продукта. Также стоит отметить, что выросла общая конверсия синтез газа поступающего в блок синтеза метанола. Данные о составе синтез-газа для существующей

технологии синтеза метанола для входа в колонну приведены в таблице 7, для выхода из нее в таблице 8.

Таблица 3.4 - Состав газа на входе в ректор синтеза метанола

Компонент	Мол. вес	Состав, % мол	Состав, % масс	Расход, кмоль/ч	Расход, кг/ч
1	2	3	4	5	6
CH ₄	16	23,5	45,358	8103,16	129651
H ₂	2	66,889	16,138	23064,5	46128,9
H ₂ O	18	0,1023	0,2221	35,2746	634,943
Ar	39	0,0817	0,3844	28,1714	1098,69
N ₂	28	2,2318	7,5385	769,559	21547,7
CO	28	3,8193	12,901	1316,95	36874,7
CO ₂	44	3,0582	16,233	1054,51	46398,6
CH ₃ OH	32	0,3174	1,2253	109,444	3502,22
C ₂ H ₆ O	46	0	0	0	0
Итого		100		34481,5	285836

Таблица 3.5 - Состав газа на выходе из реактора синтеза метанола

Компонент	Мол. вес	Состав, % мол	Состав, % масс	Расход, кмоль/ч	Расход, кг/ч
1	2	3	4	5	6
CH ₄	16	23,50003	45,575	8103,17	129651
H ₂	2	54,79273	13,283	18893,4	37786,8
H ₂ O	18	1,806764	3,9419	623	11214
Ar	39	0,081722	0,3863	28,1791	1098,99
N ₂	28	2,231775	7,5743	769,55	1547,4

Продолжение таблицы -3.5

1	2	3	4	5	6
CO	28	0,187255	0,6355	64,5684	807,91
CO ₂	44	1,353707	7,2196	466,779	20538,3
CH ₃ OH	32	5,513485	21,385	1901,13	60836,3
C ₂ H ₆ O	46	0	0	0	0
Итого		89,46747		30849,8	284480

Так для существующего процесса конверсия окислов углерода соответственно для CO 91% и CO₂ 56%. В схеме первого оцениваемого варианта конверсия CO 95%, а CO₂ 62%. То есть увеличивается эффективность проточно-рециркуляционной схемы в целом. Для второго варианта не наблюдается этого положительного эффекта, так как процесс осуществляется с использованием метанола-сырца уже извлеченного из рециркуляционной схемы [15].

Также стоит оценить тепловой эффект превращения. В первом варианте процесс протекает в интервале температур 237-263°C, а во втором 100-115°C. Тепло реакционного потока первого варианта может быть использовано для получения пара. Тепло второго варианту низкопотенциально, и в лучшем случае, может быть использовано для подогрева исходной смеси. Тепловой баланс реактора представлен в таблице 9.

Таблица 3.6 - Тепловые потоки реактора

Наименование	Теплота, кДж
Физическое тепло реагентов	587815800
Тепло реакции	92996424
Физическое тепло продуктов	656106880
Тепловые потери	23805344

Расхождение между приходом тепла и его расходом практически не наблюдается

Таблица 3.7 - Тепловой баланс

Приход	Расход
587815800	656106880
101096424	32805344
688912224	688912220

Для осуществления процесса выберем, описанный в [14,17,22], катализатор синтеза диметилового эфира (или диметилового эфира и метанола) из оксидов углерода и водорода на основе системы Cu-Zn-Cr-Al, содержащий в пересчете на оксиды металлов, мас. %:

CuO 17,5-35,0

ZnO 17,5-35,0

Cr₂O₃ 12,5-25,0

Al₂O₃ 5-52,5

В качестве аппарата для осуществления процесса выбираем вертикальный аппарат с одной катализаторной полкой.

Конструктивный расчет реактора

Определяем объем катализатора:

$$V_{кат} = V_c / V_{об} (M^3), \quad (18)$$

где: V_c – объем сырья при нормальных условиях, м³/ч;

$V_{об}$ – объемная скорость, ч⁻¹;

$$V_{об} = 4120 \text{ ч}^{-1}.$$

$$V_c = G_c \times 22,4 / M_c ; \quad (19)$$

где: G_c – масса поданного сырья, кг/ч;

Принимаем молярную массу – 8.

$$V_c = (286620 \times 22,4) / 8 \times (273+250) / 100 / 273 = 15600$$

$$V_{кат} = 15600 / 4120 = 3,785 \text{ м}^3$$

Объем газа на входе в реактор при условиях протекания реакции.

$$V_{ic} = G_c \times 22,4 \times T \times 0,1013 / 273 \times P \times 3600 \times M (M^3/c), \quad (20)$$

где: G_c – масса сырья, кг/ч;

T – температура сырья, К, $237 + 273 = 478$ К;

0,1013 – атмосферное давление при нормальных условиях (МПа);

M_c – средняя молекулярная масса сырья, принимаем $M(H_2) = 2$;

ΔP – давление в реакторе, МПа, $P = 10$ МПа;

$$V_{i_c} = 286620,9 \times 22,4 \times 510 \times 0,1013 / 273 \times 10 \times 3600 \times 8 = \\ = 310880309,5 / 19656000 = 4,3 \text{ м}^3/\text{с}$$

Объем газа на выходе из реактора:

$$V_{i_{к.г.}} = (286617 \times 22,4 \times 541 \times 0,1013) / (273 \times 10 \times 3600 \times 8) = \\ = 329736762,1 / 19656000 = 4,475 \text{ м}^3/\text{с}$$

где: $t_{кат.} = 268^\circ\text{C}$;

$m_{к.г.} = 286617$ кг/ч;

$M_{с к.г.}$ – средняя молярная масса контактного газа.

Средний объем газа при условиях реакций:

$$V_{i_{op.}} = (4,3 + 4,475) / 2 = 4,3875 \text{ м}^3/\text{с},$$

Площадь сечения аппарата при средней линейной скорости:

$W = 2,5$ м/с

$$S = V_{i_{cp.}} / W = 4,3875 / 2,5 = 1,755 \text{ м}^2,$$

Диаметр аппарата:

$$D = 1,13 \times \sqrt{1,755} \text{ (м)}$$

$$D = 1,13 \times \sqrt{1,755} = 1,497 \text{ м}$$

Принимаем диаметр аппарата 1,6 м

Тогда истинная площадь сечения аппарата будет:

$$S = 2,01 \text{ м}^2$$

Гидравлическое сопротивление слоя катализатора

Катализатор, размеры:

Наружный диаметр d : 5 мм

Высота h : 5 мм

Объем частицы катализатора: $98,17477 \text{ мм}^2$

Радиус эквивалентного шара: 2,861786 мм

Критерий Рейнольдса:

$$\text{Re} = \frac{2}{3} \cdot \frac{\Phi}{(1-\varepsilon)} \text{Re}_0 = 3141,356 \quad (21)$$

$$\text{Re}_0 = \frac{\omega_0 \cdot d_q \cdot \rho}{\mu} = 3236,36 \quad (22)$$

где:

Плотность потока: 8 кг/м³;

Динамическая вязкость потока: 2E-05 Па*с;

dч - диаметр эквивалентного шара: 0,0057 м;

ω₀ - фиктивная скорость газа: 1,5516 м/с;

Φ - фактор формы частицы: 0,8736;

ε - порозность слоя или доля свободного объема: 0,4.

$$\Phi = \frac{F_{ш}}{F_{ч}} = 0,8736 \quad (23)$$

где:

Fш - поверхность частицы как шара: 102,92 мм²;

Fч - реальная поверхность частицы: 117,81 мм²;

$$\omega_0 = \frac{W}{S} = 1,551649 \quad (24)$$

где:

W - объемный расход среды, м³/ч.

Общий коэффициент сопротивления:

$$\lambda = \frac{133}{\text{Re}} + 2,34 = 2,382338 \quad (25)$$

Перепад давления на слое катализатора:

$$\Delta P_c = \frac{3 \cdot \lambda \cdot H \cdot (1-\varepsilon) \cdot \rho \cdot \omega_0}{4 \cdot \varepsilon^3 \cdot d_q \cdot \Phi} = 124758,7 \quad (26)$$

где:

H - высота слоя катализатора: 3 мм.

Расчетная высота «кипящего» слоя:

$$H = V_{\text{кип.слоя}} / S = 5,92/2,01 = 2,95 \text{ м} \quad (27)$$

$$V_{\text{1кип.слоя}} = 5,92 \text{ м}^3$$

Время контактирования:

$$\tau = V_{\text{кип.слоя}} / V_{i \text{ ср}} = 5,92/4,3875 = 1,35 \text{ сек} \quad (26)$$

где: H – высоты кипящего слоя;

W – линейная скорость.

Расчет толщины обечайки:

$$S' = D_{\text{нр}} / (2\sigma_{\partial} \varphi_{\text{ш}} + P), \quad (28)$$

где: P – расчетное давление = 100 кг/м²;

σ_{∂} - номинальное допустимое напряжение для стали марки 09Г2С = 130МН/м².

Для стали 09Г2С -1300 кгс/см² (справочные данные):

D_н – диаметр наружный.

Определяем отношение определяющих параметров σ_{∂} и P с учетом коэффициента $\varphi_{\text{ш}}$.

$$(\sigma_{\partial} / P) \times \varphi_{\text{ш}} = 130/10 \times 0,95 = 12,35 \geq 5$$

Номинальная расчетная толщина стенки обечайки:

$$\begin{aligned} S' &= (D_{\text{н}} \times P) / 2 \sigma_{\partial} \varphi_{\text{ш}} + P = (1,6 \times 10) / (2 \times 130 \times 0,95 + 10) = \\ &= 16 / 257 = 0,0062 \times 10 \text{ м}^{-3} = 62 \text{ мм} \end{aligned}$$

Толщину стенки обечайки с учетом прибавок определяем по формуле:

$$S = S' + C = 62 + 3,3 = 65,3 \text{ мм}$$

Толщину стенки эллиптического днища примем равной толщине обечайки.

С учетом расчетных данных выбираем аппарат для синтеза диметилового эфира со следующими характеристиками:

$$D = 1600 \text{ мм}$$

$$t_{\text{стенки расчетная}} = 280 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Материал – сталь 09Г2С

Реактор имеет одну полку катализатора (насыпной), с размерами полок:

1 полка: Высота – 3 м

Длина - 1,6 м

Объем - 4,61 м³

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной работы предложена эффективная технология промышленного синтеза диметилового эфира, основанная на каталитическом превращении синтез-газа. Технология может быть внедрена на существующих крупнотоннажных производствах, использующих синтез-газ (метанол, аммиак и т.д.). Выполнены необходимые расчеты материального баланса и основных аппаратов.

Разрабатываемая технология обладает следующими достоинствами:

1. Получение товарной продукции высокого качества.
2. Невысокие капитальные затраты на модернизацию.
3. Простота управления технологическим процессом .
4. Высокая производительность.
5. Отсутствие конкуренции в РФ.

Предложенная технология позволит модернизировать существующие производства, расширить спектр выпускаемой продукции или же перевести их на выпуск диметилового эфира.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Bifunctional; catalysts for conversion of synthesis gas to dimethyl ether / Q.J. Ge et al. // *Appl. Catal.: A Gen.* 1998. - V. 167. - P. 23-30.
2. Dimethyl ether Synthesis from Carbon Dioxide by Catalytic Hydrogenation (Part 2) Hybrid Catalyst Consisting of Methanol Synthesis and Methanol Dehydration Catalyst / M. Hirano et al. // *Journal of the Japan Petroleum Institute.* 2004. - V. 47. - P. 11.
3. Direct Dimethyl ether Synthesis / T. Ogawa et al. // *Journal of Natural Gas Chemistry.* 2003. - V. 12. - P. 219.
4. Ge, Q. A new catalysts for direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas / Q. Ge, Q. Huang; F. Qiu // *React. Kinet. Catal. Lett.* — 1998. — V. 63. — № 1. - P. 137-142.
5. Hansen, J.B. DME as a Transportation fuel / J.B. Hansen, S.E. Mikkelsen // Project Carried out for. the Danish Road Safety and Transport Agency and the Danish Environmental Protection agency. 2001.
6. Lachowska, M; Methanol' synthesis from carbon, dioxide and hydrogen over Mn-promoted copper/zinc/zirconia catalysts 7 M. Lachowska, J. Skrzypek // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2004. - V. 83. - P. 269-273.
7. Lu, W.-Z. Simulation and experiment study of dimethyl ether synthesis from syngas in a fluidized-bed reactor / W.-Z. Lu, L.-H. Teng, W.-D. Xiao // *Chemical Engineering Science.* 2004. - V. 59. - P. 5455-5464.
8. Matsumura, Y. Methanol decomposition and synthesis over palladium catalysts / Y. Matsumura, W.J. Shen // *Top. Catal.* 2003. - V. 22. - P. 271-275.
9. Proceeding of the 13-th Nordic Symposium on Catalysis, 5-7 October 2008. Guteborg, Sweden, 2008. - C. 137-138.
10. Sung, Hwan. Direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas over metal-pillared ilerites / Hwan Sung, S.H. Kim, H; S. I lahm // *Res. Chem. Intermedt* 2008; - V. 34: - - P.793-80T.

11. Арутюнов, В.С. Окислительная конверсия метана / В.С. Арутюнов, О.В. Крылов // Успехи химии. 2005. - Т. 74. - № 12. - С. 1111-1137.
12. Бардина, И.А., Адсорбционные свойства γ - Al_2O_3 , измеренные методом газовой хроматографии / и др.: // Журнал физической химии. -2007. Т. 81. - № 3. - С. 563-567.
13. Вытнова, Л.А., Розовский А.Я. // Кинетика и катализ. 1986. -Т. 27. - № 2. - С. 352-357.
14. Гармашев, Ю.М. Участие элементов поверхности, а γ - Al_2O_3 в хемосорбции и превращении $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ / Ю.М. Гармашев, Л.И. Владыко, А.И. Трохимец // Кинетика и катализ. 1986. - Т. 27. - №-6. - С. 1359-1365.
15. Глебов, М.Б. Исследование получения диметилового эфира с использованием совмещенной технологии / М.Б. Глебов, Е.А. Мошняков // Химическая технология. 2004. - № 2. - С. 34.
16. Давыдов, А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов / А.А. Давыдов. Новосибирск: Наука, 1984. - 246 с.
17. Долгов, Б.Н. Катализ в органической химии / Б.Н. Долгов. Л.: Госхимиздат, 1959. — С. 44.
18. Калечица, И.В., Химические вещества из угля: пер. с нем. /М.: Химия, 1980. - 616 с.
19. Караваев, М. М., Леонов В. Е., Попов Е.Г., Шепелёв Е. Т., Технология синтетического метанола /—М.: Химия, 1984. – С. 187–189.
20. Караваев, М.М. и др. Технология синтетического метанола / М.: Химия; 1984. 239 с.
21. Караханов, Э.А. Синтез-газ как альтернатива нефти. I. Процесс Фишера-Тропша и оксо-синтез / Э.А. Караханов // Соросовский образовательный журнал. 1997. - № 3. - С. 69-74.
22. Каталитические синтезы на основе CO и H_2 и на основе метанола: обзорная информация. М.: НИИТЭХИМ, 1981.

23. Кессель, И. Б. Синтетические жидкие топлива // Актуальные проблемы газохимии: тр. москов. семинара по газохимии. 2002–2003 гг. – М.: Нефть и газ, 2004. – С. 41–62.
24. Королев, Е.В. Исследование термодинамических и кинетических закономерностей процесса синтеза ДМЭ и разработка основ промышленной технологии: дис. канд. хим. наук / Е.В. Королев. М., 2008.
25. Косова, Н.И. Каталитический одностадийный процесс получения диметилового эфира из синтез-газа / Н.И. Косова, Л.Н. Курина // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. — Т. 19. - С. 211—215.
26. Косова, Н.И. Получение диметилового эфира из СО и Н₂ / Н.И. Косова, Л.Н. Курина, Л.П. Шиляева // Журнал физической химии. -2011. Т. 85. - №. 7. - С. 1-5.
27. Крылов, О.В. Гетерогенный катализ / О.В. Крылов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. — С. 616.
28. Крылов, И. Ф., Емельянов, В. Е. Альтернативные дизельные топлива. Диметиловый эфир // Мирнефтепродуктов. – 2007. – № 2. – С. 38–39.
29. Ляхин, Д.М. Получение диметилового эфира из синтез-газа на базе метанольного производства: дис. . канд. хим. наук / Д.М. Ляхин. - Иваново, 2008.
30. Ляхин , Д. В., Какичев. А. П., Морозов, Л. Н. и др. Промышленные испытания катализатора прямого синтеза диметилового эфира из СО-содержащего газа на метанольном производстве / // Химическая промышленность. – 2005. – Т. 82, № 10. – С. 485–491.
31. Матышак, В.А. и др. Свойства поверхностных соединений в превращении метанола на у -А1203 по данным ИК-спектроскопии in situ // Кинетика и катализ. 2009. - Т. 50. -№ 1. - С. 120-131.
32. Нефедов, Б.К. Синтезы органических соединений' на основе, оксидов углерода / Б.К. Нефедов. М.: Наука, 1978. — 223 с.

33. Новиков, М.Э. Моделирование низкотемпературного процесса получения диметилового эфира на основе метанола: дис. канд. хим. наук / М.Э. Новиков. М., 2010.
34. Носкова, А.С.— Промышленный катализ в лекциях / под ред. М.: Калвис, 2009. № 8. - С. 5 Г.
35. Ола, Дж. Метанол и энергетика будущего. Когда закончатся нефть и газ: пер. с англ. / Дж. Ола, А. Гепперт, С. Пракаш. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 416 с.
36. Пат. РФ 96121014 Рос. Федерация, МПК C07C53/08, C07C51/12. Способ получения уксусной кислоты карбонилированием- диметилового эфира / Майкл Дэвид Джоунс (GB), Эндрю Дэвид Пул (GB): Заявка 96121014/04, 21.10.1996; опубл. 27.01.1999:
37. Попова, Н.М. Катализаторы селективного окисления и разложения метана и других алканов / Н.М. Попова, К. Досумова. — Алматы: Былым, 2007. -С. 208.
38. Розовский, А.Я. Диметиловый эфир и бензин из природного газа / А.Я. Розовский // Рос. хим. ж. 2003. - Т. 47. - № 6.
39. Розовский, А.Я. Каталитический: синтез метанола / А.Я. Розовский, Г.И. Лин // Кинетика и катализ. 1999. - Т. 40. - № 6. - С. 854-878.
40. Розовский, А.Я. Кинетика каталитических реакций с участием прочно («необратимо») хемосорбированных частиц / А.Я. Розовский // Кинетика и катализ. 1989.-Т. 30; -№ 3.-С. 533.
41. Розовский, А.Я. Механизм и кинетика реакций одноуглеродных молекул на Си-содержащих катализаторах / А.Я. Розовский // Кинетика и катализ. -2003.-Т. 44.-№ 3.-С. 391-411.
42. Розовский, А.Я. Механизм и кинетика реакций одноуглеродных молекул на Си-содержащих катализаторах / А.Я. Розовский // Кинетика и катализ. 2003. - Т. 44. - № 3. - С. 391-411.

43. Розовский, А.Я. Основные пути переработки метана и синтез-газа. Состояние и перспективы / А.Я. Розовский // Кинетика и катализ. — 1999. -Т. 40. -№3. - С. 358-371.
44. Розовский, А.Я. Теоретические основы процесса синтеза метанола // А.Я. Розовский, Г.И., Лин. М.: Химия. - 1990: - 272 с.
45. Розовский, А.Я. Теоретические основы синтеза метанола1 / А.Я. Розовский, Г.И1 Лин. М.: Химия, 1990. - 268 с.
46. Сеницына, О.А. Кинетика дегидратации метанола до диметилового эфира на СВК цеолите / А. Сеницына, В.Н. Чумакова, Н.Ф. Московская. // Кинетика и катализ. 1986.- Т. 27. - № 5; - С. .1160-1165.
47. Суханов, М.В. и др., Каталитические свойства цирконийсодержащих фосфатов каркасного: строения в дегидратации метанола' // Вестник Нижегородского университета им. Лобачевского. 2007. - № 1. — С. 89-94.
48. Тимофеев, В.С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза / В.С. Тимофеев, Л.А. Серафимов. — М.: Высш. шк., 2003. 536 с.
49. Шелдон, Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа / Р.А. Шелдон; пер. с англ. под ред. С.М. Локтева. М.: Химия, 1987. -С. 248.
50. Шикада, Т. и др., Синтез диметилового эфира из синтез-газа, полученного из природного газа /. // Кинетика и катализ. — 1999. — Т. 40. - № 3. С. 440-446.
51. Ян, Ю.Б. Синтезы на основе оксидов углерода / Ю.Б. Ян, Б.К. Нефедов. М.: Химия, 1987. - 264 с.