

МОСКОВСКИЙ, ОРДЕНА ЛЕНИНА, ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ  
РЕВОЛЮЦИИ И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

ЛАБОРАТОРИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ  
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Дипломная работа

Изучение паровой конверсии  
метилового и этилового спиртов

Москва - 2002

## Содержание.

Список принятых сокращений.....	4
1. Введение.....	5
2. Литературный обзор.....	6
2.1. Основные характеристики дизельных ДВС.....	6
2.2. Применение термохимического модуля получения водорода для улучшения экологических и экономических характеристик дизельного ДВС.....	8
2.2.1. Способы воздействия на рабочие процессы дизельного ДВС.....	8
2.2.2. Предпосылки к использованию водородосодержащих топливных смесей.....	9
2.2.3. Способы получения водородосодержащих топливных смесей.....	10
2.3. Источники связанного водорода для получения в термохимическом модуле.....	11
2.3.1. Углеводороды.....	11
2.3.2. Спирты.....	13
2.3.2.1. Способы получения водорода из метилового спирта.....	13
2.3.2.2. Способы получения водорода из этилового спирта.....	15
2.3.3. Простые эфиры.....	16
2.3.4. Заключение.....	17
2.4 Термодинамические аспекты протекания реакции конверсии спиртов.....	18
2.4.1. Метиловый спирт.....	18
2.4.2. Этиловый спирт.....	19
2.5. Кинетические аспекты протекания реакции конверсии спиртов	

и выбор катализатора.....	20
2.5.1. Метиловый спирт.....	20
2.5.2. Этиловый спирт.....	21
2.6. Основные характеристики медь-цинк-хромового катализатора конверсии.....	22
3. Экспериментальная часть.....	25
3.1. Изучение гидравлического сопротивления неподвижного слоя.....	25
3.1.1. Описание экспериментальной установки.....	25
3.1.2. Методика исследования.....	26
3.1.3. Проведение эксперимента.....	27
3.2. Термодинамический анализ продуктов конверсии спиртов .....	28
3.3. Изучение паровой конверсии спиртов.....	31
3.3.1. Описание экспериментальной установки.....	31
3.3.2. Методика исследования.....	33
3.3.3. Проведение эксперимента.....	35
4. Обсуждение результатов.....	36
5. Выводы.....	39
6. Список литературы.....	42
7. Приложения.....	47
7.1. Данные по исследованию гидравлического сопротивления НЗС катализатора.....	48
7.2. Данные расчетов термодинамически равновесных составов продуктов паровой конверсии спиртов.....	51
7.3. Результаты экспериментального изучения паровой конверсии метилового спирта.....	55

## **Список принятых сокращений.**

ДВС – двигатель внутреннего сгорания.

НЗС – неподвижный зернистый слой.

ОГ – отработавшие газы.

НМТ – нижняя мертвая точка.

ВМТ – верхняя мертвая точка.

## 1. Введение.

Примерно 95-99 % вредных выбросов современных автомобильных двигателей приходится на отработавшие газы (ОГ), представляющие собой аэрозоль сложного состава, зависящего от режима работы двигателя [1]. В связи с этим возникает задача оптимального модифицирования рабочего процесса двигателя внутреннего сгорания (ДВС) для снижения токсичности ОГ.

Значительное улучшение экологических и энергетических характеристик дизельных систем внутреннего сгорания достигается путем введения в топливо - воздушную смесь водорода на стадиях предпламенного и пламенного реагирования.

В качестве потенциального источника водорода рассматриваются низшие спирты, лишённые двойных и тройных связей, провоцирующих активное углеродообразование. Задача подвода тепла для осуществления эндотермического процесса конверсии спиртов может быть решена путем установки термохимического модуля, представляющего собой гетерогенно-каталитический реактор с неподвижным слоем катализатора, на выпускной коллектор дизельного ДВС. Скорость образования водорода существенно зависит от вида применяемого катализатора.

Целью данной работы являлось определение оптимальных параметров ведения процесса конверсии метилового и этилового спиртов для получения водорода и оценка производительности экспериментального термокаталитического реактора.

## 2. Литературный обзор.

### 2.1. Основные характеристики дизельных ДВС.

Дизельные ДВС относят к наиболее экономичным тепловым двигателям. Удельный расход топлива дизеля составляет 190 г/(кВт·ч) [140 г/(л.с.·ч)] и для большинства не превышает 270 г/(кВт·ч) [200 г/(л.с.·ч)] на номинальной мощности. Такие расходы топлива соответствуют кпд 31-44 % (кпд карбюраторных ДВС обычно 25-30 %). Частота вращения вала дизеля обычно 100-3000 об/мин. Увеличение частоты вращения вала ограничивается временем, необходимым для смесеобразования и сгорания топлива. В дизельных двигателях не возникает детонации, поэтому диаметры цилиндров практически не ограничены. Удельная масса на единицу мощности у дизеля от 3 до 80 кг/кВт (от 2 до 60 кг/л.с.).

Большинство дизельных ДВС четырехтактные:

Такт впуска. При движении поршня от ВМТ к НМТ вследствие образующегося разрежения в полость цилиндра через открытый впускной клапан поступает атмосферный воздух. Давление воздуха в цилиндре составляет 0,08–0,095 МПа, а температура 40-60 °С.

Такт сжатия. Поршень движется от НМТ к ВМТ; впускной и выпускной клапаны закрыты, вследствие этого перемещающийся вверх поршень сжимает поступивший воздух. Для воспламенения топлива необходимо, чтобы температура сжатого воздуха была выше температуры самовоспламенения топлива.

Такт расширения, или рабочий ход. Впрыснутое в конце такта сжатия топливо, перемешиваясь с нагретым воздухом, воспламеняется, и начинается процесс сгорания, характеризующийся быстрым повышением температуры и давления. Максимальное давление газов достигает 6-9 МПа, температура 1800-2000 °С. Под действием давления газов поршень

перемещается от ВМТ в НМТ - происходит рабочий ход. Около НМТ давление снижается до 0,3-0,5 МПа, а температура до 700-900 °С.

Такт выпуска. Поршень перемещается от НМТ в ВМТ, и через открытый выпускной клапан отработавшие газы выталкиваются из цилиндра. Давление газов снижается до 0,11-0,12 МПа, а температура до 500-700 °С. После окончания такта выпуска при дальнейшем вращении коленчатого вала рабочий цикл повторяется в той же последовательности.

Дизельные ДВС различают по конструкции камер сгорания. В дизелях с неразделенной камерой сгорания в процессе смесеобразования топливо с помощью форсунки равномерно распределяется по камере за счет большого числа струй. В вихрекамерных дизелях поток воздуха закручивается при вытеснении его в вихревую камеру в процессе сжатия, а топливо впрыскивается в быстро вращающийся вихрь. В предкамерных дизелях смесеобразование осуществляется вследствие поступления воздуха и топлива из предкамеры в основную камеру, вызванного началом сгорания и повышением давления в предкамере. Для конструкций "камера в поршне" (м-камера) характерно пленочное смесеобразование, когда топливо подается на стенку камеры, а его пары захватываются вихрем воздуха и хорошо перемешиваются [2].

Существуют две основных группы дизельных топлив:

- дистиллятные маловязкие, применяемые в быстроходных двигателях;
- высоковязкие остаточные, применяемые в тихоходных двигателях.

Для производства дистиллятных топлив используют керосино-газойлевые фракции прямой перегонки нефти и частично (до 20%) газойли каталитического крекинга. В зависимости от их типа вязкость топлива составляет 2,5-8,0 ссм, цетановое число 40-50, содержание серы 0,2-1,0 %. Высоковязкое остаточное топливо вырабатывают из смеси мазутов с керосино-газойлевыми фракциями нефти. Вязкость такого топлива составляет 36-150 ссм, коксуюемость 3-10 %, содержание серы 0,5-3,0 % [3].

## **2.2. Применение термохимического модуля получения водорода для улучшения экологических и экономических характеристик дизельного ДВС.**

### **2.2.1. Способы воздействия на рабочие процессы дизельного ДВС.**

Условия перехода в большинстве стран к нормативам ЕЭК ООН по ограничению вредного воздействия компонентов продуктов сгорания двигателей на окружающую среду заставляют моторостроительные фирмы коренным образом перестраивать свою техническую политику с учетом необходимости обязательной сертификации своей продукции и в первую очередь - в отношении нормативных требований по экологии.

В последнее время обозначились три основных направления в развитии и разработке малотоксичных и высокоэффективных рабочих процессов энергетических установок с ДВС:

- дальнейшее совершенствование традиционных способов организации рабочего цикла двигателя;
- разработка новых модификаций рабочих процессов и систем рационального управления их параметрами;
- формирование рабочих процессов с использованием нетрадиционных (альтернативных) видов топлива, при сгорании которых минимизируются выбросы токсичных продуктов.

Последнее направление рассматривается как одно из наиболее перспективных, так как связано с решением еще одной важной народнохозяйственной проблемы - ресурсосбережением традиционных видов энергоносителей. Из числа известных носителей энергии несомненный интерес представляют водород и водородсодержащие газовые смеси (синтез-газы), синтезированные из дешевого сырья, в частности, из биомассы (отходов пищевой и деревообрабатывающей промышленности и др.).



### **2.2.2. Предпосылки к использованию водородосодержащих топливных смесей.**

Из многочисленных источников [4-9] явствует, что использование водорода является эффективным средством улучшения экологических и топливно-экономических показателей ДВС. Рассматриваются возможности использования водорода как в качестве самостоятельного вида топлива, где дизельное топливо используется только в качестве запального [4-6], так и в качестве присадки к основному топливу [7,8]. При этом отмечается улучшение экономических и экологических характеристик дизеля как при работе с относительно большими добавками водорода (до 5% по массе по отношению к остальному топливу), так и при малых добавках (0,02-0,1%) [7-9].

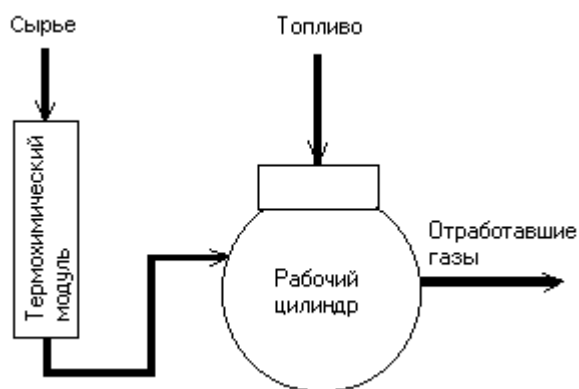
Высокая эффективность воздействия на рабочие процессы двигателя связана, в первую очередь, с необычайно высокой нормальной скоростью сгорания водорода. Если для дизельного топлива эта величина по определенным группам углеводородов имеет значения [16]: для парафиновых -32-37 см/с, ароматических -38,5 см/с, циклических -35см/с, то для водорода этот показатель равен 267 см/с . Обращает на себя внимание проявление промотирующего эффекта водорода в актах превращений углеводородов [6, 10-12].

Таким образом, есть основание полагать, что добавление в топливно-воздушную смесь даже небольших доз реакционно-активных продуктов в виде водородосодержащих газов позволит значительно расширить пределы оптимального управления процессами рабочего цикла дизеля, определяющими его экологические показатели.

### 2.2.3. Способы получения водородсодержащих топливных смесей.

Организация питания транспортных и стационарных установок с ДВС, работающих с добавками активных продуктов, может быть реализована двумя способами: централизованным и автономным (бортовым). Централизованный способ предусматривает оснащение транспортного средства (установки) дополнительной емкостью для хранения водорода и возможности дозаправки его на имеющейся сети заправочных станций. Автономная (бортовая) схема питания предусматривает возможность получения водорода непосредственно на борту транспортного средства.

Вариантом системы для получения водородсодержащих газообразных продуктов, используемых в качестве добавок в ДВС, может являться конверсионная система (рис. 1). Экспериментальные образцы конверсионных установок для получения водородсодержащих продуктов разработаны в МГТУ им .Н.Э .Баумана, НИКТИД, РУДН и др. организациях [13-15].



**Рис. 1 Конверсионная схема автономного получения водорода**

Сырьевой ресурс поступает в термохимический модуль, в котором происходит каталитическая конверсия с образованием водородсодержащих газов.

Для обеспечения температуры конверсии термохимический модуль предполагается устанавливать на выпуске дизеля (250-350 °С). Очевидно, что в этом случае обуславливается реальная возможность утилизации тепловой энергии ОГ для организации конверсионного процесса, исключающая применение дополнительного источника теплоты.

К сырьевым ресурсам могут быть отнесены, в частности, легкие углеводородные соединения, имеющие простую молекулярную структуру и низкую температуру диссоциации. При этом более предпочтительными для применения являются соединения, имеющие уровни температуры диссоциации и тепловых эффектов в эндотермических реакциях разложения (затраты тепловой энергии на преодоления внутри молекулярных связей), соизмеримые с температурой и располагаемой энергией ОГ на выпуске двигателя.

### **2.3. Источники связанного водорода для получения в термохимическом модуле.**

В качестве потенциального источника водорода разумно предположить некоторые углеводородные или углеводистые соединения, лишенные двойных и тройных связей. Соответственно, наиболее логично рассмотреть легкие гомологи предельных углеводородов (алканов), низшие спирты и простые эфиры.

#### **2.3.1. Углеводороды.**

Как известно, более 90% водорода, получаемого в промышленности, производится в результате пароводяной конверсии углеводородов. Чаще всего в качестве водородсодержащего сырья используется природный газ, состоящий, главным образом, из метана. В этом случае получают самый дешевый водород, цена которого составляет менее 80 центов/кг [16].

При пароводяной конверсии метана происходят два эндотермических процесса:



$$\Delta H_{298}^0 = 225,4 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H_{298}^0 = 190,7 \text{ кДж/моль}$$

Паровая конверсия обычно проводится на Ni – содержащих катализаторах [17,18]. Помимо этого, для проведения паровой конверсии метана могут использоваться Pd мембраны [19,20]. Реакция проводится при температуре 500<sup>0</sup>С и атмосферном давлении. Конверсия метана, в этом случае, достигает 45%. Состав газовой смеси зависит от мольного соотношения между углеводородом и водой. Чем больше содержание воды, тем меньше концентрация оксида углерода в газовой смеси, выходящей из реформера.

Обычно конверсию метана проводят при температурах выше 700 <sup>0</sup>С. Для нагревания используют либо внешнюю систему обогрева, либо внутренний источник теплоты. В последнем случае часть метана сжигают, а образующаяся вода вступает во взаимодействие с избытком реагента.

Такой процесс принято называть парциальным окислением метана (углеводородов), и если он осуществляется в условиях контакта газовой смеси с катализатором, то – автотермическим риформингом. Подобное оформление процесса позволяет существенно снизить размеры реактора, однако при его реализации очень важно строго фиксировать соотношение между кислородом и метаном, чтобы избежать возможности взрыва.

Гомологи метана – пропан и бутан – более интересны как первичное топливо. Они легко сжимаются, и риформинг их, согласно термодинамическим данным, должен протекать при более низких температурах [21]. Однако, при низких температурах процесс может быть осложнен протеканием реакций метанирования, а также образованием более сложных органических продуктов. Другая проблема связана с возможностью образования углерода, что может привести к уменьшению выхода водорода вследствие блокировки поверхности катализатора.

Пароводяной риформинг бензиновых фракций, главными компонентами которых являются н-октан и его изомеры, также может быть использован для получения водорода. В случае н-октана он происходит в присутствии бифункционального (по механизму адсорбции реагентов) катализатора Pt/CeGdO при 600-750 °С [22]. Таким образом, полное разложение углеводородов достигается около 800 °С, т. е. в тех же условиях, что и в случае метана.

### **2.3.2. Спирты.**

В качестве сырьевого продукта для получения водородосодержащих газов в термохимическом модуле целесообразно рассмотреть метиловый и этиловый спирты. При каталитическом разложении спиртов с более высокой молекулярной массой (пропанол и выше) образуется множество органических соединений [23,24], которые могут оказать негативное влияние на рабочий процесс дизельного ДВС.

#### **2.3.2.1. Способы получения водорода из метилового спирта.**

Метиловый спирт является весьма удобным сырьем для получения водорода. Это бесцветная подвижная жидкость, сильный яд. Температура кипения 64,5°С. Плотность 0,79609 г/см<sup>3</sup> при 15°С. Теплота сгорания 19670 кДж/кг [25]. Является весьма дешевым сырьем. Получить водород из метилового спирта можно тремя различными способами: разложением, частичным окислением и паровой конверсией.

Для разложения метилового спирта в основном применяются оксиды переходных металлов (Ni, Pd, Cu) на подложке с высоко развитой поверхностью (например цеолит). Кроме того, в данной реакции в качестве катализаторов могут применяться хлориды переходных металлов (RuCl<sub>3</sub>, RhCl<sub>3</sub>, PdCl<sub>2</sub>, OsCl<sub>3</sub>, IrCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>). Содержание хлоридов в подложке

обычно не превышает одного весового процента [26]. Разложение проходит в соответствии уравнению:



$$\Delta H_{298}^0 = 90,378 \text{ кДж/моль}$$

Реакция является эндотермической. Протекает при температуре 400-600 °С и атмосферном давлении.

Частичное окисление метилового спирта на Cu-содержащих катализаторах обычно применяется для производства формальдегида. Формальдегид быстро охлаждают, для понижения выхода продуктов окисления. Однако при отсутствии охлаждения в ходе реакции образуется значительное количество водорода. [27].



$$\Delta H_{298}^0 = -192,2 \text{ кДж/моль}$$

Эта реакция экзотермическая и может быть проведена с высоким выходом при температурах близких к 500К. В работах [28,29] изучено частичное окисление метилового спирта при атмосферном давлении с использованием Cu-ZnO катализатора и показано, что конверсия и селективность минимальны при моно системе (только Zn или только Cu) и наибольшие при соотношении Cu<sub>20</sub>Zn<sub>80</sub>.

Конверсия CH<sub>3</sub>OH возрастает с ростом температуры, времени контакта и соотношения O<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH. Выход H<sub>2</sub> повторяет те же закономерности, хотя зависимость от температуры гораздо меньше с ростом соотношения O<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH.

В работе [30] показано, что при поддержании концентрации кислорода в системе меньше, чем того требует стехиометрия реакции (7), одновременно идут частичное окисление и разложение метилового спирта.

Получение водорода паровой конверсией метилового спирта наиболее хорошо изучено на металлических катализаторах, таких как медь, никель, палладий, платина и родий [30].



$$\Delta H_{298}^0 = 49,4 \text{ кДж/моль}$$

Реакция является эндотермической. Необходимость получения пара делает процесс еще более энергоемким. Реакция (8) протекает с хорошими выходами по водороду при температурах, порядка 270-350 °С [31].

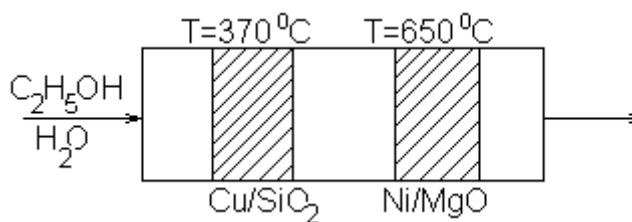
### 2.3.2.2. Способы получения водорода из этилового спирта.

Этиловый спирт также является весьма удобным сырьем для получения водорода. Это бесцветная подвижная жидкость. Температура кипения 77,4 °С. Плотность 0,789 г/см<sup>3</sup>. Теплота сгорания 26780 кДж/кг [25]. Является весьма дешевым сырьем, легко транспортируется, мало токсичен. Можно выделить два основных типа каталитического воздействия: разложение и паровая конверсия.

Каталитическое разложение этилового спирта является тестовой реакцией на кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства множества катализаторов, таких как благородные металлы, оксиды переходных металлов, твердые растворы, шпинели, молибдаты, перовскиты и цеолиты. [32-36].

В работе [32] для разложения этилового спирта применяли Cd/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор. Реакцию проводили при атмосферном давлении и температуре 150-400 °С. На выходе были получены этан, этилен и ацетальдегид со следовыми количествами этилацетата. При использовании ZnO катализатора при атмосферном давлении и температуре 280-380 °С были получены этилен, ацетальдегид, водород и вода, а при использовании Pt - ацетальдегид, метан, оксид углерода, водород и конденсированная фаза углерода [34,35]. В работе [36] рассматривается Cu/ZnO катализатор с различным весовым составом при атмосферном давлении и температуре 280 °С. Показано, что при увеличении в катализаторе доли Cu возрастает конверсия этилового спирта.

Паровая конверсия этилового спирта наиболее хорошо изучена на медных катализаторах [37]. В работе [38] предлагается использовать реактор с двумя неподвижными слоями разных катализаторов: Cu/SiO<sub>2</sub> и Ni/MgO (рис. 2). В этом случае увеличивается выход по водороду за счет дополнительного разложения ацетальдегида.



**Рис. 2** Схема паровой конверсии этилового спирта

### 2.3.3. Простые эфиры.

Из всего многообразия простых эфиров наиболее хорошо изучено получение водорода из диметилового эфира. Он имеет довольно низкую температуру кипения (-25 °C). Температура воспламенения составляет 235 °C. В настоящее время имеются существенные предпосылки к тому, чтобы рассматривать диметиловый эфир в качестве нового экологически чистого топлива.

Разложение происходит на Cu/SiO<sub>2</sub> катализаторе по реакции [39]:



$$\Delta H_{298}^0 = 70,1 \text{ кДж/моль}$$

Реакция проходит при температурах выше 250 °C с выходами, совпадающими с теоретически ожидаемыми [21].



### 2.3.4. Заключение.

Обобщая изложенное, можно заключить, что сравнение рассмотренных выше схем получения водорода свидетельствует, что в случае бортовых систем получения водорода предпочтение должно быть отдано пароводяной конверсии.

Выбор первичного топлива для бортового генератора водорода является компромиссом, учитывающим энергетическую ценность топлива, температурные условия пароводяной конверсии, спектр газов, образующихся при риформинге, и стоимость (табл. 1) [21].

*Табл. 1*

Характеристики энергоносителей для бортового получения водорода.

Сырье	Стоимость долл./кг	Энтальпия сгорания кДж/г	Температура конверсии К	Содержание в смеси	
				H <sub>2</sub> % мол.	CO % мол.
Метан	0,05-0,1	-50,1	1000	76	17,3
Пропан	0,4-0,8	-46,5	700	74	7,2
Бутан	-	-45,7	700	74	9,3
Октан	0,6-0,8	-44,7	>1000	70,8	20,4
Метанол	0,15-0,25	-19,7	533	74,4	4,3
Этанол	0,2-0,3	-26,8	600	73,2	4,3
Диметиловый эфир	-	-28,8	533	74,4	4,2

Стоимостной критерий однозначно свидетельствует в пользу метана. Однако отсутствие компактных систем хранения этого газа на борту автомобиля и неприемлемо высокие температуры конверсии делают невозможным использование его в качестве сырья для получения водорода в автомобильных системах.

Учитывая низкую энергоемкость паровой конверсии метанола, нетрудно прийти к заключению, что метанол является вторым после метана

источником дешевого водорода. Весьма важным признаком, выделяющим метанол и этанол, является низкая температура пароводяной конверсии.

Диметиловый эфир мог бы составить реальную конкуренцию спиртам, однако его высокая стоимость и малые объемы производства делают на современном этапе безосновательным обсуждение возможности замены спиртов на него.

Сравнительно недорогие пропан-бутановые смеси имеют значимую перспективу как сырье для получения водорода, однако реализация ее требует обстоятельных исследований, связанных с подбором катализаторов, исключающих возможность образования побочных реакций и обеспечивающих достижение высоких выходов водорода при низких температурах.

Энергетическая ценность бензина, определяемая по значению энтальпии сгорания, почти в два раза больше, чем у метанола. Последний, однако, в три раза дешевле бензина. Кроме того, конверсия бензиновых фракций протекает в довольно жестких условиях.

Таким образом, по совокупности рассмотренных признаков метиловый и этиловый спирты являются наилучшим сырьевым материалом для получения водорода в автомобильных двигательных системах.

## **2.4 Термодинамические аспекты протекания реакции конверсии спиртов.**

### **2.4.1. Метиловый спирт.**

Согласно литературным данным [40], наиболее термодинамически вероятными продуктами конверсии метилового спирта являются водород, углерод, моноокись и диоксид углерода и метан. В работе [41] процесс термохимической диссоциации представили в упрощенном виде:



имея в виду, что в метаноле присутствует некоторое количество воды, а сам процесс таким образом превращается в паровую конверсию метанола, дополняясь реакцией преобразования водяного пара:



В продуктах реакций (10) и (11) возможна также реакция (12), восполняющая недостаток воды в системе:



При достаточном количестве воды, возможно протекание реакции (8) и, по принципу Ле-Шателье, смещение химического равновесия влево в реакции образования углерода:



#### 2.4.2. Этиловый спирт.

Наиболее термодинамически вероятными продуктами конверсии этилового спирта являются водород, углерод, монооксид и диоксид углерода, метан, этилен и ацетальдегид [42].

Основная реакция получения водорода из этилового спирта соответствует образованию 6 молекул водорода на одну молекулу спирта:



Помимо этого, в системе протекают следующие реакции [33-35,43]:

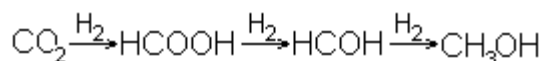


Аналогично с метиловым спиртом, при увеличении доли воды в реакционной смеси количество образующегося углерода (13) существенно уменьшается.

## 2.5. Кинетические аспекты протекания реакции конверсии спиртов и выбор катализатора.

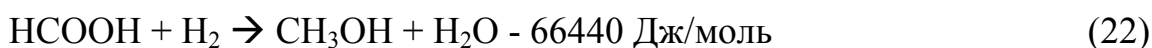
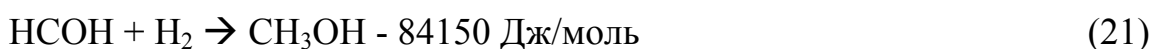
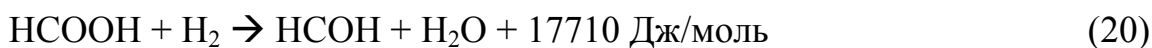
### 2.5.1. Метиловый спирт.

Изучение процесса конверсии метанола разумно начинать с изучения процесса его получения. Один из принятых в литературе [44] механизмов предполагает последовательное гидрирование двуокиси углерода через промежуточное получение соответственно муравьиной кислоты и формальдегида (рис. 3).



*Рис. 3. Механизм получения метанола*

Основные реакции при этом следующие [45]:



При этом первые две реакции сопровождаются незначительными экзотермическими тепловыми эффектами, тогда как две последующие сильно эндотермические.

В работе [46] для расчета кинетики синтеза метанола выбран следующий механизм синтеза:



Поскольку этот вывод основан отчасти на термодинамических выкладках, разумно предположить, что обратный процесс диссоциации метанола также протекает по приведенному выше механизму, но в обратной последовательности. Сдвигу химического равновесия (приведенные реакции обратимы) в сторону образования метанола способствуют повышение давления и снижение температуры. По принципу Ле Шателье,

сдвигу равновесия в сторону образования исходных веществ должны способствовать повышение температуры и снижение давления в системе. Применение катализатора по определению не должно влиять на смещение равновесия, но может серьезно сказаться на селективности процесса.

Из катализаторов синтеза и разложения метанола наиболее активны окислы цинка, меди, хрома, марганца, урана, бериллия и церия.

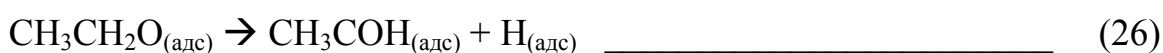
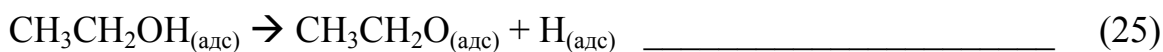
Максимальную активность по разложению (как и по синтезу) метанола обеспечивает оксидный цинк-медный (ZnO-CuO) катализатор с содержанием 70-80 % окиси цинка ZnO (остальное - CuO): он дает разложение до 65% [28,29].

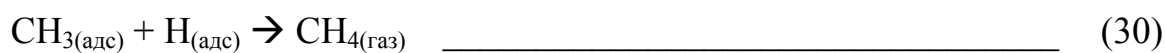
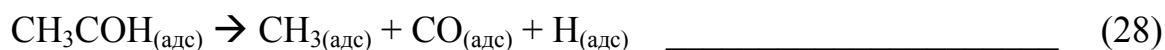
Максимальная активность цинк-хромового катализатора соответствует 75%-му содержанию цинка (как для синтеза, так и для разложения метанола). Эти катализаторы в наибольшей степени ускоряют образование метилформиата, а также образуют некоторое количество формальдегида, двуокиси углерода и метан - как побочные продукты.

Цинк-хром-медные катализаторы имеют большую активность, но более чувствительны к каталитическим ядам (в особенности к сернистым соединениям), и их невозможно регенерировать. Их необратимо выводит из строя пентакарбонил железа  $Fe(CO)_5$ , образующийся при контакте монооксида углерода со стальными деталями химической аппаратуры [47]. Однако, в случае использования высоколегированной нержавеющей стали в качестве основного конструкционного материала реактора, вероятность образования пентакарбонила железа минимальна.

### 2.5.2. Этиловый спирт.

Принятый механизм разложения этилового спирта основан на диссоциации на поверхности катализатора [34]:





Реакции (28) и (29), (30) и (31) протекают на конкурентной основе и зависят от выбора катализатора.

Для расчета кинетики паровой конверсии этилового спирта наиболее вероятен следующий механизм [38,48]:



Как уже было отмечено, наилучшие результаты в реакции паровой конверсии показывают медные катализаторы. В работе [38] отмечаются прекрасные рабочие характеристики катализатора Cu/SiO<sub>2</sub>, содержащего 15 % Cu по весу.

## **2.6. Основные характеристики медь-цинк-хромового катализатора конверсии.**

Цинк-хромовые катализаторы получают, как правило, "мокрым" способом, а именно: к суспензии оксида цинка ZnO добавляют раствор хромового альдегида (ZnO и CrO<sub>3</sub>), что позволяет получить более крупные поры, высокую механическую прочность, высокую пористость и повышение активности на 10 - 15% по сравнению с катализаторами, полученными по "сухому" способу.

На активность и селективность катализаторов в значительной мере влияют примеси. Оксиды железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и калия K<sub>2</sub>O в количествах менее 0.1% снижают активность катализаторов и увеличивают содержание

кислот, эфиров, альдегидов, высших спиртов и непредельных соединений, т.е. понижают селективность. Оксид натрия  $\text{Na}_2\text{O}$  (до 0.1%) несколько повышает активность катализатора. Соединения серы (до 0.07%  $\text{SO}_3$ ) существенного влияния не оказывают. Из щелочноземельных кальция и магний практически не изменяют активность катализатора, стронций и барий оказывают заметное промотирующее действие: наличие стронция увеличивает содержание в продуктах разложения высших спиртов.

Чрезвычайно важным этапом работы является восстановление катализатора [49]. Срок службы катализатора синтеза (разложения) метанола вообще определяется условиями его восстановления. Как правило, оно осуществляется водородсодержащим газом или парами метанола при температурах порядка 200-300 °С и скорости нагрева 1-2 град/час, так как при восстановлении проходит экзотермическая реакция:



При восстановлении катализаторов разложения и синтеза метанола наблюдаются три эндотермических эффекта, связанных последовательно с: 1) удалением гигроскопической влаги, 2) удалением кристаллизационной воды и 3) разложением соединений хрома, а также в зависимости от состава восстановительной атмосферы ряд экзотермических эффектов.

Восстановление в водородсодержащей атмосфере имеет два эндотермических эффекта и два экзотермических и начинается при 150°С удалением гигроскопической и кристаллизационной влаги. Повышение температуры приводит к разложению хромата цинка и возникновению экзотермического эффекта с 350°С. Далее следует второй эндотермический эффект, начинающий себя проявлять с 350°С. При температуре выше 360°С начинается бурное восстановление, сопровождающееся значительным выделением тепла и снижением концентрации водорода. На активность катализатора влияет содержание избыточного кислорода в соединении  $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_x$ . Конечный продукт восстановления катализатора -  $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Перегрев катализатора при восстановлении приводит к снижению его

активности. С целью снижения скорости восстановления атмосферу разбавляют парами воды или инертным газом (обычно азотом).

Механизм взаимодействия метанола с восстановленной и окисленной поверхностью катализатора на первых минутах работы различен [50,51].

На окисленной поверхности проходит реакция:



где [O] – кислород поверхности, [ ] – вакансия кислорода.

На восстановленной поверхности идет реакция:



Однако, так как в реакционной смеси присутствуют водород (восстановитель) и диоксид углерода с метиловым спиртом (окислители), по истечении 2-5 минут наступает состояние равновесия между окисленными и восстановленными активными центрами катализатора.

В последние годы выяснилось, что многие вещества, используемые прежде в качестве матрицы носителя катализатора, также обладают каталитическими свойствами, активностью и селективностью в отношении определенных процессов (например, цеолиты) [52-54].

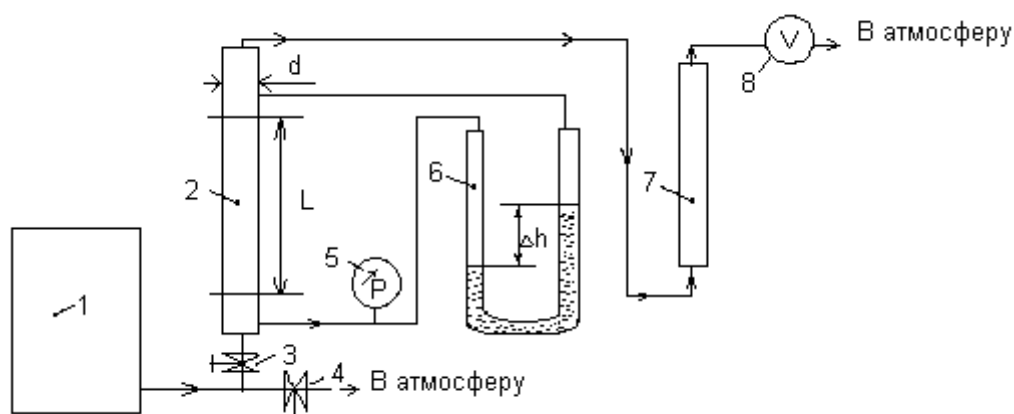


### 3. Экспериментальная часть.

#### 3.1. Изучение гидравлического сопротивления неподвижного слоя.

##### 3.1.1. Описание экспериментальной установки.

Для экспериментального изучения гидравлического сопротивления НЗС катализатора конверсии была собрана экспериментальная установка (рис.5):



**Рис. 4. Схема опытной установки для измерения гидравлического сопротивления неподвижного слоя.** 1-компрессор КМП-080, мощность 1200ВА; 2-экспериментальная часть; 3-зажим для подачи смеси в установку; 4-холодный байпас в атмосферу; 5-образцовый манометр МО160-1-100; 6-дифференциальный манометр; 7-ротаметр; 8-газовый счетчик (часы).

Установка состоит из компрессора для подачи воздуха, экспериментальной части ( $d=15,6$  mm,  $L$  для разных опытов различно). Значения перепада давления определяются по показаниям дифференциального манометра ( $1$  mm =  $10$  Па), избыточное давление перед слоем - по показаниям образцового манометра, расход - по показаниям газового счетчика или ротаметра (в зависимости от скорости подачи).

### **3.1.2. Методика исследования.**

Эксперименты проводили в соответствии с разработанной нами методикой:

1. Засыпка слоя катализатора в экспериментальную часть(2), определение с помощью щупа высоты слоя.
2. Проверка основных узловых соединений установки на наличие неисправностей путем визуального осмотра. Выведение на ноль дифференциального манометра(3).
3. Полное открытие холодного байпасса в атмосферу(6). Закрытие зажима для подачи смеси в установку(5).
4. Включение компрессора.
5. Проведение проверки установки на герметичность (при нагнетании давления компрессором проводится обмыливание основных узлов установки с помощью кисточки и мыльного раствора).
6. Установление перепада давления в дифференциальном манометре(3), путем плавного открытия зажима(5).
7. Измерение с помощью газовых часов объема смеси (воздуха), проходящего через экспериментальную часть за определенный промежуток времени. Регистрация изменения давления по образцовому манометру(7).
8. Проведение повторных измерений, согласно пунктам 7 и 8, в пределах перепада давления, разрешенного шкалой дифференциального манометра(3).
9. По окончании проведения эксперимента необходимо закрыть зажим (6), выключить компрессор.

### 3.1.3. Проведение эксперимента.

Исследовался медь-цинк-хромовый катализатор (Cu/ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), нанесенный на цеолит Na-X. Был проведен ряд исследований с различной высотой слоя. Принята величина порозности 0,35 [55]

По экспериментальным данным рассчитывалась линейная скорость газового потока:

$$v = V_f / f_0 \quad [\text{м/с}], \quad (\text{ф1})$$

где  $V_f$  - объемный расход газа (м<sup>3</sup>/с),  $f_0$  - площадь поперечного сечения незаполненной экспериментальной части (м<sup>2</sup>)

Приведение полученных результатов к нормальным условиям производилось по формулам:

$$P_{\text{абс}} = B + P_{\text{изб}} + 0.5 * P_{\text{диф}} \quad [\text{Па}], \quad (\text{ф2})$$

где  $B$  – барометрическое давление (Па),  $P_{\text{изб}}$  – избыточное давление перед слоем элемента по показаниям образцового манометра (Па),  $P_{\text{диф}}$  – перепад давления на диффузионном манометре (Па).

$$v_0 = v * (P_{\text{абс}} / B) \quad [\text{м/с}], \quad (\text{ф3})$$

где  $v_0$  – линейная скорость при нормальных условиях.

Линейный коэффициент гидравлического сопротивления ( $\lambda$ ), соответствующий ламинарному режиму движения газового потока, определялся из формулы [56]:

$$P_{\text{сопр}} = \lambda * (L/d) * \rho * \omega^2 / 2 \quad [\text{Па}], \quad (\text{ф4})$$

где  $L$  – высота слоя засыпки [mm],  $d$  – внутренний диаметр экспериментальной части [15,6 mm],  $\rho$  – плотность газовой фазы [кг/м<sup>3</sup>],  $\omega$  – средняя скорость расхода газового потока [м/с].

$$\omega = V_f / (f_0 * e) \quad [\text{м/с}], \quad (\text{ф5})$$

где  $e$  – порозность (м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>).

Полученные данные представлены в виде таблиц (таблицы 1-3, приложения 7.1). Были построены графические зависимости линейной скорости газового потока от перепада давления на дифференциальном манометре (рис. 1-3, приложения 7.1).

### 3.2. Термодинамический анализ продуктов конверсии спиртов.

С целью первичной оценки и сравнения составов продуктов термической или термокаталитической диссоциации спиртов был проведен анализ термодинамически равновесных составов исходного рабочего тела. Расчеты производились с использованием стандартных программ, библиотек и баз данных прикладного пакета для осуществления термодинамических расчетов Chet, разработанной на базе данных ИВТ АН.

Схема расчета была следующей. Поскольку для термодинамического анализа решающее значение имеет элементный состав, то на входе задавали мольный состав исходных реагентов по элементам (С, О, Н) и химические соединения, наиболее вероятно присутствующие в равновесной смеси по литературным данным. Программой Chet составлялись уравнения реакций и, соблюдая условия неотрицательности массы вещества и материального баланса, находился минимум суммы энергии Гиббса при постоянных температуре и давлении для всех компонентов смеси. В данной точке приращение энергии Гиббса равняется нулю, то есть достигается равновесие.

Нами были проведены расчеты следующих равновесных составов для метилового и этилового спиртов:

$$\text{Спирт}/\text{H}_2\text{O} = 1/0 \text{ (моль/моль)}$$

$$\text{Спирт}/\text{H}_2\text{O} = 1/0,5 \text{ (моль/моль)}$$

$$\text{Спирт}/\text{H}_2\text{O} = 1/1 \text{ (моль/моль)}$$

$$\text{Спирт}/\text{H}_2\text{O} = 1/2 \text{ (моль/моль)}$$

$$\text{Спирт}/\text{H}_2\text{O} = 1/3 \text{ (моль/моль)}$$

$$\text{Спирт}/\text{H}_2\text{O} = 1/4 \text{ (моль/моль)}$$

$$\text{Спирт}/\text{H}_2\text{O} = 1/5 \text{ (моль/моль)}$$

Такие концентрации были выбраны для более точной характеристики равновесных продуктов выхода конверсии спиртов при различных разбавлениях: от безводного до сильно разбавленного.

Согласно проведенному обзору литературы (см. разделы 2.3.2.1., 2.3.2.2., 2.4.1., 2.4.2.) анализ проводился в соответствии со следующим механизмом для этилового спирта:



и для метилового спирта:



Все расчеты проводились при атмосферном давлении ( $p = 0,1$  МПа) в диапазоне температур от 400 К до 1000 К с шагом в 100 К. Столь широкий диапазон применялся с целью выявления асимптотики развития процессов, протекающих в рабочем теле, а также для прогнозирования результатов действия катализатора.

На основе проведенных расчетов, построены графики зависимости процентного содержания компонентов равновесной смеси от температуры при различных исходных составах, отношения  $\text{H}_2/\text{спирт}$  (моль/моль) от содержания воды в исходной смеси для различных температур (рис. 1-10, приложения 7.2).

Было проведено сравнение выходов водорода из этилового и метилового спиртов (табл. 1, приложения 7.2).

Расчеты для метилового спирта показали, что водород появляется в составе рабочего тела при температурах выше 600К. Содержание его затем с увеличением температуры монотонно растет без резких

колебаний. В случае более разбавленных смесей выход водорода незначительно увеличивается.

В составе рабочего тела присутствует двуокись углерода, содержание которой имеет максимум при 800 К. Разбавление водой повышает его содержание в системе, одновременно уменьшая количество монооксида углерода, который появляется после 700 К.

Существенную часть компонентного состава составляет метан, обладающий незначительным максимумом на уровне 500 - 600К и с увеличением температуры исчезающий из равновесных продуктов. Разбавление водой приводит к уменьшению объемной доли метана. Наличие метана свидетельствует также об энергетической ценности продуктов реакции.

Во всем интервале температур наблюдается значительное количество водяного пара, что вполне естественно, так как для рассмотрения брались сильно разбавленные растворы.

Термодинамические расчеты для этилового спирта дают аналогичные с метиловым спиртом результаты. Ацетальдегид и этилен в рассмотренных условиях практически не образуются.

На основании результатов расчета термодинамически равновесных составов "спирт-вода" можно сделать несколько предварительных выводов.

1. При условии принятых допущений, выход водорода из метилового спирта превышает выход из этилового. В случае сильного разбавления [отношение спирт-вода = 1/5 (моль/моль)] выходы по водороду выравниваются. При дальнейшем увеличении разбавления выход водорода из этилового спирта должен превысить выход из метилового.

2. Поскольку практически значимые величины равновесных мольных долей водорода образуются при температурах не ниже 600 - 700К, процесс диссоциации (паровой конверсии) спиртов целесообразно осуществлять на катализаторе. При этом роль катализатора

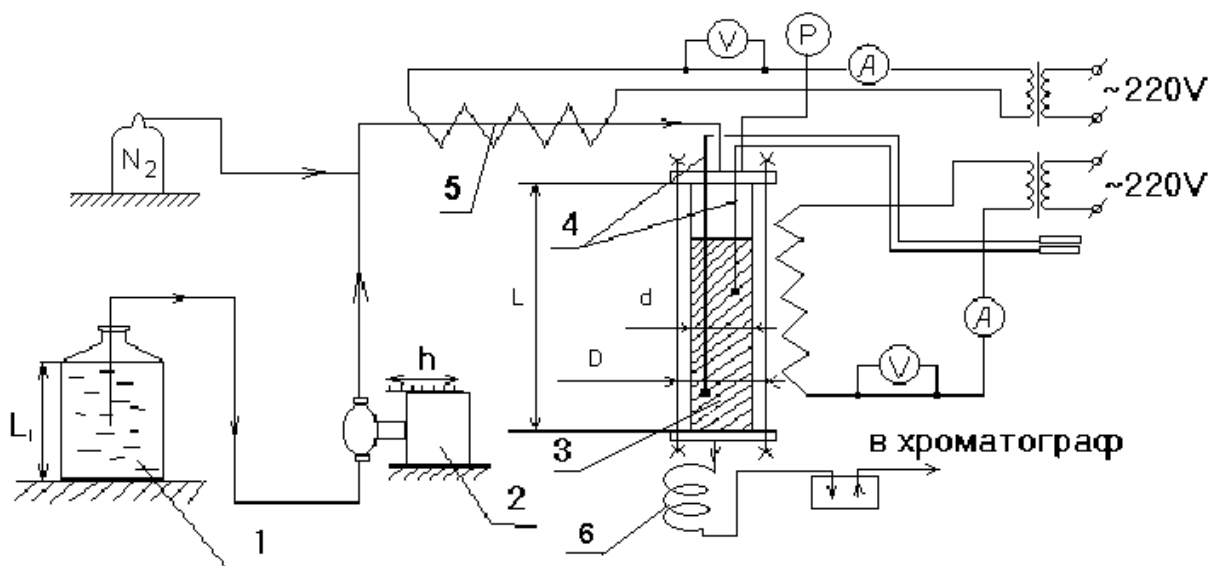
преимущественно сводится к уменьшению энергии активации целевой реакции, что может выразиться в общем снижении температуры процесса.

3. Целесообразно проводить процесс при достаточном избытке водяного пара. Это уменьшает выход водорода, однако подавляет выпадение конденсированной фазы – углерода.

### 3.3. Изучение паровой конверсии спиртов.

#### 3.3.1. Описание экспериментальной установки.

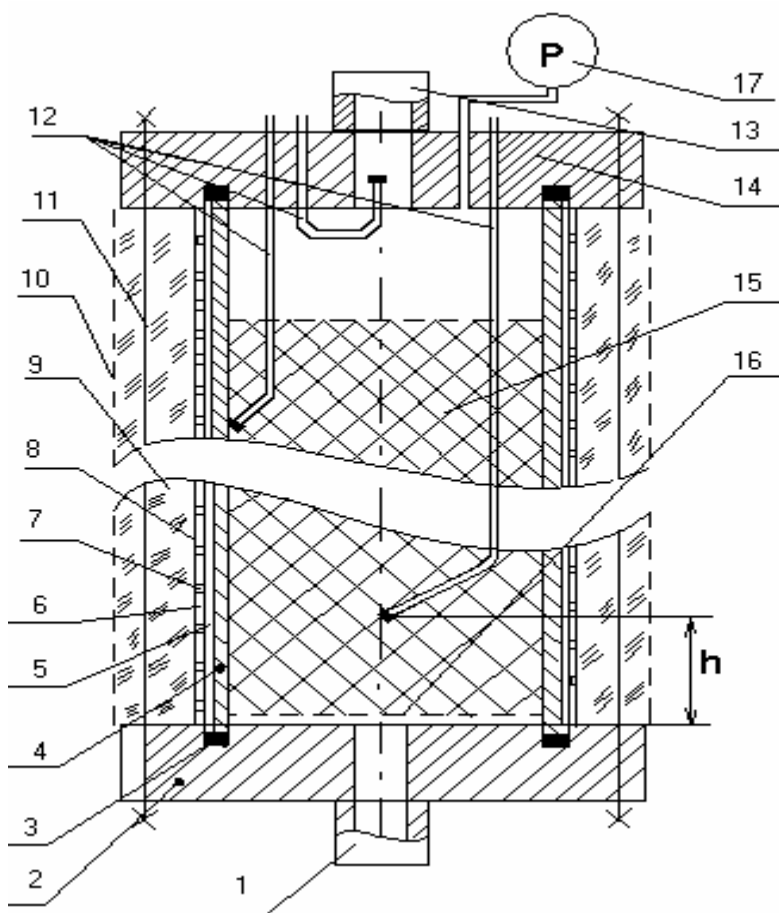
Для экспериментального исследования состава продуктов конверсии спиртов была собрана установка (рис.5)



**Рис. 5.** Схема опытной установки для конверсии спиртов. 1-исследуемый раствор, 2-насос-дозатор, 3-реактор конверсии (см. рис.6), 4-термопары, 5- испаритель, 6-холодильник.

Исследуемый раствор с помощью поршневого насоса-дозатора подается в испаритель и в газовой фазе проходит через реактор конверсии (рис.6). На выходе производится отбор пробы для хроматографического анализа. Температуры испарителя и реактора регулируют с помощью ЛАТРа и контролируются с помощью амперметров и вольтметров.

Для осуществления термоконтроля в реактор были введены три ХА - термопары (хромель-алюмель). Первая для измерения температуры реагентов на входе в реактор, вторая – на внутренней стенке, третья – в ядре слоя катализатора ( $h = 94 \text{ mm}$ ).



**Рис. 6. Гетерогенно-каталитический реактор конверсии.** 1-впускной патрубок (латунь), 2-нижний фланец (нержавеющая сталь), 3-прокладка (фторопласт), 4-корпус реактора (нержавеющая сталь), 5-асбестовая прокладка, 6-электроизоляция (сланца), 7-электронагревательный элемент, 8- кремнеземистая лента, 9- слой каолинового войлока, 10-стеклолента, 11-шпилька-стяжка с гайками, 12-термопары (хромель-алюмель), 13-выпускной патрубок (латунь), 14-верхний фланец (нержавеющая сталь), 15-катализатор, 16-катализаторная решетка (сетка), 17-образцовый манометр.



Реактор выполнен из нержавеющей стали аустенитного класса и представляет собой полую трубу, снабженную верхней и нижней крышками, стянутыми между собой шпильками через фланцы. Подача реакционной смеси и выход продуктов конверсии осуществляли через латунные впускной и выпускной патрубки соответственно. На нижней крышке располагается мелкоячеистая металлическая сетка для удержания катализатора. Для осуществления высокотемпературных реакций по стенкам реактора проложена спираль нагрева (нихром). Для тепло- и электроизоляции тело реактора сверху покрыто слюдой под спиралью нагрева и асбестом между витками, а также кремнеземистой лентой, слоем каолинового войлока и стеклолентой, соответственно, поверх нагревательной спирали.

Для химического анализа продуктов реакции применяли хроматограф “Chrom-5”. Анализ проводили на колонке, заполненной адсорбентом “Витопол-Б” (отечественный аналог колонки “Poropak-Q”). Паспортные данные колонки приведены (приложения 7.3). Отбор пробы осуществляли с помощью шприца. Объем пробы составлял 0,5 мл.

### **3.3.2. Методика исследования.**

Перед началом экспериментов было проведено три серии восстановления катализатора водородом по методике:

1. Подача напряжения на реактор (40 вольт).
2. Запуск водорода при достижении реактором  $150^{\circ}\text{C}$  в слое катализатора.
3. При достижении реактором  $300^{\circ}\text{C}$  поддержание температуры в течение 1 часа на постоянном уровне с помощью варьирования напряжения.
4. Отключение напряжения от реактора.
5. Отключение подачи водорода при остывании реактора до  $150^{\circ}\text{C}$ .

Восстановление проводили раз в сутки для релаксации катализатора.

В начале каждого эксперимента проводилась калибровка хроматографа. Для этой цели использовалась калибровочная смесь, содержащая  $50 \pm 1,5\%$   $H_2$ ,  $10,1 \pm 0,3\%$   $CO_2$ ,  $4,97 \pm 0,15\%$   $CO$ ,  $4,98 \pm 0,15\%$   $CH_4$ ,  $29,95 \pm 0,9\%$   $N_2$ . Калибровочная смесь изготовлена на Балашиханском кислородном заводе по специальному заказу.

Эксперименты по изучению паровой конверсии проводили в соответствии с разработанной нами методикой:

1. Подача напряжения на реактор (50 вольт) и на испаритель (40 вольт).
2. Пуск в систему и установление расхода газа-носителя ( $N_2$ ) при достижении реактором  $150\text{ }^{\circ}C$  в слое катализатора.
3. Установка расхода поршневого насоса и запуск в систему исследуемой жидкой смеси реагентов при достижении реактором  $200\text{ }^{\circ}C$  в слое катализатора.
4. Отбор проб при достижении исследуемых температур реактора.
5. Прекращение подачи исследуемой жидкой смеси реагентов.
6. Отключение напряжения от реактора и испарителя.
7. Прекращение подачи газа-носителя при остывании реактора до  $150\text{ }^{\circ}C$ .
8. Визуальный контроль зауглероженности катализатора при остывании реактора до комнатной температуры.

После каждого эксперимента проводилась тренировка хроматографической колонки для очистки от воды. Это связано с тем, что “Витопол-Б” очень хорошо адсорбирует воду. Пик воды имеет высокую интенсивность и выходит довольно продолжительное время (~45-60 мин), что значительно снижает точность анализа. Термостат хроматографа разогревался до  $100\text{ }^{\circ}C$ , и колонка продувалась в течение часа при таких условиях.

### 3.3.3. Проведение эксперимента.

Для выбора оптимальной концентрации водного раствора метилового спирта (по зауглероженности катализатора) проведен ряд экспериментов с различным содержанием воды в растворе. Планировалось провести опыты, начиная с низшей концентрации спирта (25% об.), постепенно, с шагом в 15% об., понижая количество воды.

Проведены эксперименты с концентрацией метилового спирта 25%, 40%, 55% по объему. Дальнейшее увеличение содержания спирта признано нецелесообразным, в связи с образованием конденсированной фазы – углерода в последнем опыте.

По полученным данным установлено, что, в пределах точности эксперимента, продуктами конверсии метилового спирта являются водород и оксид углерода (CO<sub>2</sub>).

Для полученных продуктов конверсии рассчитаны процентное содержание в пробе, в продуктах конверсии (в расчете H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> = 100%) и построены графики зависимости содержания продуктов реакции от температуры слоя катализатора для каждого из исследованных растворов (таблицы 1-3, рис. 1-2, приложения 7.3).

Для каждого исследованного раствора были рассчитаны степень конверсии метилового спирта и выход целевого продукта (водород). При расчете за максимум принимался выход продукта по первой из выше указанных реакций.

Рассчитаны средняя скорость газовой смеси (φ5), расходы на входе и выходе реактора по формуле:

$$V_f = v_{fn} * V * \sum n_i + V_{fN} \quad [\text{см}^3/\text{с}], \quad (\text{ф6})$$

где  $v_{fn}$  – расход исходной смеси [см<sup>3</sup>/с], определяемый насосом;  $n_i$  – количество каждого компонента смеси, за исключением газа-носителя [моль/см<sup>3</sup>];  $V$  – объем, занимаемый 1 молем газа при заданной температуре [см<sup>3</sup>/моль];  $V_{fN}$  – расход газа-носителя [см<sup>3</sup>/с].

При расчетах использовалось приближение идеального газа.

#### 4. Обсуждение результатов.

Как следует из экспериментальных данных (рис. 1-2, приложения 7.3) с возрастанием температуры реактора наблюдается увеличение выхода водорода. Выход оксида углерода проявляет аналогичную закономерность. Это соответствует результатам анализа термодинамически равновесных составов в реакциях паровой конверсии.

Полученные нами экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в нашей системе конверсия метилового спирта приближается к 100%. Выход водорода также близок к 100%. Впервые были получены данные для медь-цинк-хромового катализатора ( $\text{Cu/ZnO/Cr}_2\text{O}_3$ ), нанесенного на цеолит Na-X.

Из этого можно сделать вывод, что данный катализатор показывает высокую эффективность в реакции паровой конверсии метилового спирта.

На основании полученных в ходе экспериментов данных было установлено, что в продуктах конверсии метилового спирта полностью отсутствует метан, в пределах точности эксперимента. В анализируемых пробах содержится только водород и оксиды углерода ( $\text{CO}_2$ ). Из-за высокого содержания водорода в пробах, хроматографические пики  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  выходили не разделенными (пик водорода перекрывал пик оксида углерода) и, соответственно, погрешность в определении  $\text{CO}$  была высока, но его концентрация не превышала 2-3%.

Из этого можно сделать вывод, что в случае применения катализатора  $\text{Cu/ZnO/Cr}_2\text{O}_3$  на цеолитном носителе Na-X протекают реакции:



Реакция образования метана не идет.

В связи с этим, была поставлена задача повторения расчета термодинамически равновесных составов продуктов конверсии по оставшимся двум реакциям. Для расчета брались составы, аналогичные

приведенным в разделе 3.2. Расчеты проводились в интервале температур 400-700 К. Такой интервал температур выбран для приближения к условиям выпускного коллектора дизельного ДВС.

Из полученной зависимости выхода водорода  $H_2$ /исх.смесь (моль/г) от исходного содержания воды для разных температур (рис. 3, приложения 7.3) видно, что при соотношении  $CH_3OH/H_2O = 1/1$  при температурах 500-700 К наблюдается небольшой перегиб, а при 400 К – максимум. Кроме того, из графика видно, что при увеличении разбавления происходит резкое падение выхода водорода. Следовательно, в реальных системах необходимо максимально уменьшать содержание воды в реагентах конверсии. Однако, в результате конверсии концентрированных растворов, происходит образование углерода. В связи с этим, появляется задача определения максимальной концентрации спирта, при которой образование углерода практически не происходит.

При визуальном осмотре катализатора после конверсии 55% спиртового раствора (время работы ~90 минут) было обнаружено незначительное присутствие конденсированной фазы – углерода. Из этого можно заключить, что 55% об. водный раствор метилового спирта, по видимому, является оптимальным по содержанию воды и образованию углерода для применяемого нами катализатора  $Cu/ZnO/Gr_2O_3$  на цеолитном носителе Na-X.

Одним из факторов, в существенной мере влияющих на выход водорода, является объемная скорость. В связи с этим, нами была поставлена задача определения предельной максимальной нагрузки реактора, при которой не происходит значительного падения выхода водорода.

Был проведен эксперимент при постоянной температуре слоя катализатора (300 °C). Варьировался расход исходной смеси (55%  $CH_3OH$ ). По полученной зависимости выхода водорода (в расчете  $H_2 + CO_2$  на выходе = 100%) от объемной скорости на входе в реактор можно найти

максимальную объемную скорость на выходе из реактора, при которой не происходит уменьшение выхода водорода. Как видно из полученной зависимости, она находится в пределах 450-500 ч<sup>-1</sup>. При этом значении выход продуктов реакции составляет 0,2% от массового расхода 40 Вт дизельного двигателя. При таких массовых отношениях содержание в ОГ сажи снижается на 20%, а оксидов азота на 5-7% [4].

Полученный перепад давления в реакторе паровой конверсии при выбранной оптимальной объемной скорости (500 ч<sup>-1</sup>) составляет 8 Па. Из этого очевидно, что при использовании термokatалитического модуля на автомобиле не придется устанавливать дополнительный компрессор подачи сырьевого ресурса.

С целью сравнения процессов паровой конверсии метилового и этилового спиртов, проведен эксперимент с этанолом. Использовался 20% об. раствор C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, варьировалась температура реактора. В ходе опыта (~30 минут, отбор проб каждые 5 минут) наблюдали падение активности катализатора и неидентифицированные примеси. При визуальном осмотре катализатора была обнаружена сильная зауглероженность. На основании данного опыта можно сделать заключение о неприменимости использованного нами катализатора в процессе паровой конверсии этилового спирта.

#### 4. Выводы.

1. На основании проведенного литературного исследования установлено, что в качестве сырьевого ресурса для получения водородосодержащих газов целесообразно применять низшие спирты в реакциях паровой конверсии.

2. В качестве катализатора паровой конверсии спиртов предложено использовать медь-цинк-хромовую оксидную композицию ( $\text{Cu/ZnO/Gr}_2\text{O}_3$ ) нанесенную на цеолит Na-X, впервые изученную экспериментально.

3. По результатам расчетов термодинамически равновесных составов продуктов паровой конверсии спиртов рассмотрены концентрационные пределы образования конденсированной фазы – углерода и установлено, что при увеличении содержания воды в исходном растворе выше соотношения спирт/ $\text{H}_2\text{O} = 1/1$  образования углерода не происходит.

4. Сравнение результатов расчета термодинамически равновесных составов продуктов паровой конверсии метилового и этилового спиртов установило преимущество первого

5. Созданы экспериментальные установки для изучения гидродинамического сопротивления зернистого слоя и для исследования каталитических процессов в проточном реакторе. Экспериментально изучена паровая конверсия метилового и этилового спиртов.

7. Экспериментально установлено, что на медь-цинк-хромовом катализаторе ( $\text{Cu/ZnO/Gr}_2\text{O}_3$ ) нанесенном на цеолит Na-X в процессе паровой конверсии метилового спирта, в пределах точности эксперимента, в продуктах реакции отсутствует метан. Продуктами являются водород, моноокись и диоксид углерода.

8. Получены данные о диапазонах рабочих концентраций водно-спиртовой смеси и технологических параметров для проведения реакции паровой конверсии метанола.

9. Предложено рекомендовать медь-цинк-хромовый катализатор (Cu/ZnO/Gr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) нанесенный на цеолит Na-X к применению в термokatалитическом модуле для получения водородосодержащих газов на борту автомобиля.



## 5. Список литературы.

1. О.И. Жегалин, П.Д. Лупачев, // Снижение токсичности автомобильных двигателей. М. Транспорт 1985.
2. Большая Советская энциклопедия //М. Издательство “Советская Энциклопедия” 1972 т.8 с. 746-746.
3. Большая Советская энциклопедия //М. Издательство “Советская Энциклопедия” 1972 т.8 с. 749.
4. В.М. Фомин, А.А. Савастенко, Ф. Реда Надер // Экспериментальное изучение влияния добавок к топливу продуктов его плазмохимической переработки на сажесодержание ОГ дизеля / Вестник РУДН .Тепловые двигатели -1996.-№1.-с.78-81.
5. Л.Е. Магидович, В.В. Румянцев // Обсуждение проблемы применения водорода на транспорте / Двигателестроение.-1984.-№6.-с. 54-55.
6. В.А Серебренников, С.А. Батурин, В.В. Румянцев // Опыт применения присадок пароводородной смеси в транспортном дизеле / Двигателестроение. 1982.-№2.-С.41-44.
7. В.А. Киреев // Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.:химия, 1969 с. 519.
8. Л.Е. Магидович, В.В. Румянцев, А.Ю. Шабанов // Особенности тепловыделения и рабочего процесса дизеля, работающего с добавками водорода / Двигателестроение, 1985.-№9.-с. 7-9.
9. Е.В. Скляренко // Анализ процесса тепловыделения в дизеле при добавках конвертированного топлива / Тепло- и массообменные аппараты. Киев. 1988, с.95-98.
10. В.Ф. Передрий, Н.И. Носков, Л.А. Петренко // Эффективность использования предварительной термохимической подготовки

- топлива в системах питания дизелей / Двигателестроение. 1990, №6, с. 31-32.
11. В.Ф. Передрий, Н.И. Носков, Л.А. Петренко // Влияние термохимической переработки моторных топлив в системах питания тракторных и комбайновых дизелей на улучшение их топливной экономичности / Усовершенствование конструктивных и эксплуатационных показателей тракторных и комбайновых двигателей: Сб. трудов. Л. 1989, с. 22-28.
12. Н.Н. Семенов // О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Наука, 1980, с. 207.
13. М.Г. Круглов // Ускорение технического прогресса в двигателестроении - одно из важнейших направлений развития народного хозяйства / Двигателестроение. 1980, №3, с.5-5.
14. Н.А. Иващенко, С.А. Аникин, В.М. Фомин // Перспективы использования продуктов термохимической конверсии углеводородных топлив в транспортных дизелях / Двигатель-97: Материалы междунар. н-т. конфер. М.: МГТУ. 1997, с. П4-П5.
15. В.М. Фомин, Ю.Л. Маслов, М.Д. Имад // Присадки газообразных водородосодержащих продуктов как средство улучшения эколого-экономических показателей дизелей / Двигатель-97: Материалы междунар. н-т. конфер. М.: МВТУ. 1997, с. 127-128.
16. P. Morgan, F. Sissine Hydrogen: Technology and Policy: // US Congressional Research Service / Report for Congress. April 1995.
17. M. A. Vannice, M. C. J. Bradford. // Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts. I. Catalyst characterization and activity // Appl. Catal. A, 1996, v. 142, p. 73-96.
18. S. S. Bharadwaj, L. D. Schmidt. // Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas. / Fuel Process. Technol. 1995, v. 42, p. 109-127.

19. J. Galuszka, R. N. Pandey, S. Ahmed // Methane conversion to syngas in a palladium membrane reactor / Catal. Today. 1998, v. 46, p. 83-89.
20. Yu-Ming Lin, Guo-Lin Lee, Min-Hon Rei. // An integrated purification and production of hydrogen with a palladium membrane-catalytic reactor / Catal. Today. 1998, v. 44, p. 343-349.
21. А.В. Вишняков, Н.В. Яковлева, В.А. Чащин, В.Н. Фатеев // Возможности и ограничения методов получения и очистки водорода для топливных элементов водорода: Термодинамические и кинетические аспекты получения водорода в бортовых системах / Химическая технология. 2002, №1, с. 3-9.
22. US Pat. N 6110861 // Krumpelt M. et al. / Published 2000 (August)
23. Yuji Shinohara, Tsuyoshi Nakajima, Satoshi Suzuki. // A theoretical study of the dehydration and the dehydrogenation processes of alcohols on metal oxides using MOPAC. / J. Molec. Structure. 1999, v. 460, p. 231-244.
24. R.P. Holroyd, M. Bowker. // Molecular beam studies of alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) adsorption and reaction with oxygen pre-covered Pd(110) / Surf. Sci. 1997, v. 377-379, p. 786-790
25. В.П. Шкаликова, Н.Н. Патрахальцев. // Применение нетрадиционных топлив в дизелях. / Издательство Российского университета дружбы народов М. 1993.
26. A.D. Schmitz, D.P. Eymann, K.B. Gloer. // Highly Active Methanol Decomposition Catalysts Derived from Supported Molten Salts. / Energy Fuels, 1994, v. 8, p. 729-740.
27. I.E. Wachs, R.J. Madix. // The Selective Oxidation of CH<sub>3</sub>OH to H<sub>2</sub>CO on a Copper (110) Catalyst. / J. Catal. 1978, v. 53, p. 208-223.
28. Ta-Jen Huang, Sun-Way Wang // Hydrogen production via partial oxidation of methanol over copper-zinc catalysts. / Appl. Catal. 1986, v. 24, p. 287-297.

29. Ta-Jen Huang, Shiou-Lin Chren. // Kinetics of partial oxidation of methanol over a copper/zinc catalyst. / *Appl. Catal.* 1988, v. 40, p. 43-47.
30. L. Alejo, R. Lago, M. A. Pena, J. L. G. Fierro. // Partial oxidation of methanol to produce hydrogen over Cu-Zn-based catalysts. / *Appl. Catal. A*, 1997, v. 162, p. 281-297.
31. E. Santacesaria, S. Carrò. // Kinetics of catalytic steam reforming of methanol in a cstr reactor. / *Appl. Catal.* 1983, v. 5, p. 345-358.
32. B.M. Abu-Zied, A.M. El-Awad. // The synergism of cadmium on the catalytic activity of Cd/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system; II. Ethanol decomposition, catalysts reducibility, and in situ electrical conductivity measurements. / *J. Molec. Catal. A*, 2001, v. 176, p. 227-246.
33. S.A. Halawy, M.A. Mohamed. // The effect of different ZnO precursors on the catalytic decomposition of ethanol. / 1995, v. 98, p. 163-168.
34. Y. Cong, R.I. Masel, V. van Spaendonk // Low temperature C-C bond scission during ethanol decomposition on Pt(331) / *Surf. Sci.* 1997, v. 385, p. 246-258.
35. M. Bowker, R.P. Holroyd, R.G. Sharpe, J.S. Corneille, S.M. Francis, D.W. Goodman. // Molecular beam studies of ethanol oxidation on Pd(110). / *Surf. Sci.* 1997, v. 370, p. 113-124.
36. M. -J. Chung, D. -J. Moon, H. -S. Kim, K. -Y. Park, S. -K. Ihm. // Higher oxygenate formation from ethanol on Cu/ZnO catalysts: Synergism and reaction mechanism. / *J. Molec. Catal. A*, 1996, v. 133, p. 507-515.
37. F.J. Marino, E. G. Cerrella, S. Duhalde, M. Jobbagy, M.A. Laborde. // Hydrogen from steam reforming of ethanol. Characterization and performance of copper-nickel supported catalysts. / *Int. J. Hydrogen Energy.* 1998, v. 23, p. 1095-1101.
38. S. Freni, N. Mondello, S. Cavallaro, G. Cacciola, V.N. Parmon, V.A. Sobyenin. // Hydrogen production by steam reforming of ethanol: a two step process. // *React. Kinet. Catal. Lett.*, 71 (2000) 143-152

39. V.V. Galvita, G.L. Semin, V.D. Belyaev, T.M. Yurieva, V.A. Sobyenin. // Production of hydrogen from dimethyl ether. / Appl. Catal. A. 2001, v. 216, p. 85–90.
40. K. Vasudeva, N. Mitra, P. Umasankar, S.C. Dhingra. // Steam reforming of ethanol for hydrogen production: thermodynamic analysis. / Int. J. Hydrogen Energy. 1996, v. 21, p. 13-18.
41. В.С. Лукьянчиков, А.И. Стеженский // Паровая конверсия метанола. / Н.-т. обзор. Киев: Наукова думка, 1972.
42. P. Tsiakaras, A. Demin. // Thermodynamic analysis of a solid oxide fuel cell system fuelled by ethanol / J. Power Sources. 2001, v. 102, p. 210-217.
43. Theophilos Ioannides. // Thermodynamic analysis of ethanol processors for fuel cell applications. / J. Power Sources. 2001, v. 92, p. 17-25.
44. Ю.В. Лендер, А.Г. Краснянская, В.Э. Лелека. // Исследование механизма низкотемпературного синтеза метанола. / В сб. научн. трудов: Метанол и его переработка. М.: НИИТЭХИМ. 1985.
45. В.Е. Островский, А.А. Дятлов. // Механизм и кинетическое уравнение низкотемпературного синтеза метанола. / ДАН СССР. 1982. т. 264. № 2. с. 363 – 367.
46. А.Я. Розовский, Г.И. Лин. // Теоретические основы процесса синтеза метанола. М.: Химия. 1990. с. 272.
47. И.И. Атрощенко и др. // Технология связанного азота. Харьков. 1962.
48. V.V. Galvita, G.L. Semin, V.D. Belyaev, V.A. Semikolenov, P. Tsiakaras, V.A. Sobyenin. // Synthesis gas production by steam reforming of ethanol. / Appl. Catal. A. 2001, v. 220, p. 123–127.
49. М.М. Караваева, С.М. Лендер, В.Н. Фролов. // Восстановление низкотемпературных катализаторов синтеза метанола. Хим.пром., 1976. № 2. с. 99 – 100.

- 50.Л.А. Вытнова, А.Я.Разовский. // Превращения метанола на медьсодержащих катализаторах синтеза метанола. / Кинетика и катализ. 1986, т. 27, № 2, с. 352-357.
- 51.К.П. Котяев, Г.И. Лин, А.Я. Разовский, Ю.С. Ходаков, Х.М. Миначев // Взаимодействие метанола с поверхностью катализатора СНМ –1. / Кинетика и катализ. 1987, т. 28, № 1, р. 225-228.
- 52.С.Н. Каджиев, М.И. Левинбук, Ю.В. Шумовский, К.В. Топчиева. // Образование углеводородов при конверсии метанола на цеолите ультрасил. / Кинетика и катализ. 1979, т. 20, № 6, с. 1596-1603.
- 53.А.Я. Розовский, Г.И. Лин, Ю.Б. Коган, А.Н. Башкиров. // О превращениях метанола на окисном медьсодержащем катализаторе. / Кинетика и катализ. 1979, т. 17, № 4, с. 1071-1078.
- 54.П.Я. Гохберг, А.О. Литинский, Б.Н. Горбунов, А.П. Хардин, В.В. Орлянский. // Особенности взаимодействия метанола с поверхностью окиси алюминия. / ЖФХ, 1976, т. 50, № 9, с. 2420–2421.
- 55.М.Э. Аэров, О.М. Тодес, Н.А. Наринский // Аппараты со стационарным зернистым слоем / Л.: Химия, 1979.
- 56.И.Е. Идельчик // Справочник по гидравлическим сопротивлениям. / М: Машиностроение, 1975, с. 559.

## 7. Приложения.

### 7.1. Данные по исследованию гидравлического сопротивления НЗС катализатора.

Таблица 1.

**Cu/ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор L=130 мм**

№	P <sub>o</sub>	ДР [Па]	V <sub>o</sub> [м <sup>3</sup> ]	φ [с]	V [м <sup>3</sup> /с]*10 <sup>5</sup>	P <sub>абс</sub> [Па]	v [м/с]	v <sub>o</sub> [м/с]
1	1,5	20	0,001	86	1,16	101487	0,061	0,061
2	3,9	50	0,001	37	2.70	101745.2	0.141	0.142
3	4.9	100	0.002	95	2.11	101871.5	0.110	0.111
4	13	160	0.002	32	6.25	102722.2	0.327	0.332
5	14	180	0.002	30	6.67	102833.6	0.349	0.354
6	15.1	210	0.002	29	6.90	102960	0.361	0.367
7	16.3	280	0.002	27.5	7.27	103116.6	0.381	0.387
8	21	330	0.002	23	8.70	103617.8	0.455	0.465
9	31	400	0.003	27	11.11	104666.1	0.582	0.601
10	32.5	490	0.003	26	11.54	104863.1	0.604	0.625
11	49.7	590	0.003	20	15.00	106655.9	0.785	0.826
12	54	650	0.003	19	15.79	107121.6	0.827	0.873
13	69.6	780	0.003	17	17.65	108767.2	0.924	0.991
14	79.2	870	0.004	21	19.05	109784.9	0.997	1.080
15	74.9	870	0.004	21	19.05	109349.2	0.997	1.076

Таблица 2.

**Cu/ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор L=293 мм**

№	P <sub>o</sub>	ДР [Па]	V <sub>o</sub> [м <sup>3</sup> ]	φ [с]	V [м <sup>3</sup> /с]*10 <sup>5</sup>	P <sub>абс</sub> [Па]	v [м/с]	v <sub>o</sub> [м/с]
1	0,4	20	0,0005	363	0.14	101375,5	0.007	0.007
2	0,9	40	0,0005	66	0.76	101436,2	0.040	0.040
3	2,0	100	0,0005	33	1.52	101577,7	0.079	0.079
4	2,5	120	0,0005	28	1.79	101638,3	0.093	0.094
5	3,9	190	0,001	39	2.56	101815,2	0.134	0.135
6	6,0	250	0,001	27	3.70	102058,0	0.194	0.195
7	6,8	300	0,001	26	3.85	102164,0	0.201	0.203
8	7,3	350	0,001	23	4.35	102239,7	0.228	0.230
9	10,3	400	0,001	19	5.26	102568,6	0.276	0.279
10	12,5	450	0,0015	25	6.00	102816,6	0.314	0.319
11	14,0	500	0,0015	24	6.25	102993,6	0.327	0.332
12	17,5	620	0,0015	21	7.14	103408,2	0.374	0.381
13	19,4	750	0,0015	19	7.89	103665,7	0.413	0.423
14	22,0	830	0,002	24	8.33	103969,2	0.436	0.447
15	29,0	970	0,002	20	10.00	104748,4	0.523	0.541
16	31,5	1060	0,002	19	10.53	105046,7	0.551	0.571

Таблица 3.

Cu/ZnO/Cr2O3 катализатор L=362 мм

№	P <sub>0</sub>	ДР [Па]	V <sub>0</sub> [м <sup>3</sup> ]	φ [с]	V [м <sup>3</sup> /с]*10 <sup>5</sup>	P <sub>абс</sub> [Па]	v [м/с]	v <sub>0</sub> [м/с]
1	0,5	30	0,0005	172	0,29	101390,7	0.015	0.015
2	1,4	90	0,0005	47	1,06	101511,9	0.056	0.056
3	2,5	150	0,0005	28	1,78	101653,3	0.093	0.094
4	4,4	230	0,0005	18	2,78	101885,8	0.145	0.146
5	7	350	0,001	26	3,84	102209,3	0.201	0.203
6	9,6	440	0,001	21	4,76	102517,7	0.249	0.252
7	11,8	540	0,001	18	5,56	102790,6	0.291	0.295
8	13,4	610	0,0015	24,5	6,12	102987,8	0.320	0.326
9	15,5	700	0,0015	22	6,82	103245,5	0.357	0.364
10	16,5	730	0,0015	21	7,14	103361,9	0.374	0.381
11	18,6	820	0,002	27	7,417	103619,6	0.388	0.396
12	21,5	950	0,002	24	8,33	103978,5	0.436	0.447
13	24,6	1080	0,002	22	9,09	104357,6	0.476	0.490
14	27,1	1170	0,002	21	9,52	104655,9	0.499	0.515
15	31,9	1360	0,002	19	10,52	105237,3	0.551	0.572
16	39,4	1550	0,002	17	11,76	106092,2	0.616	0.645

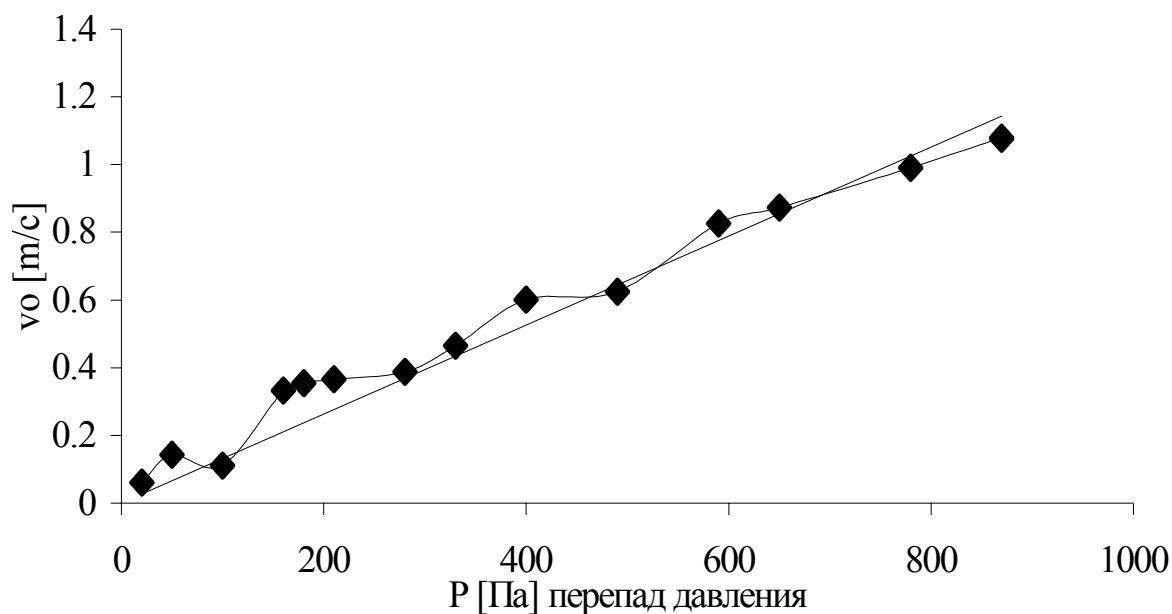
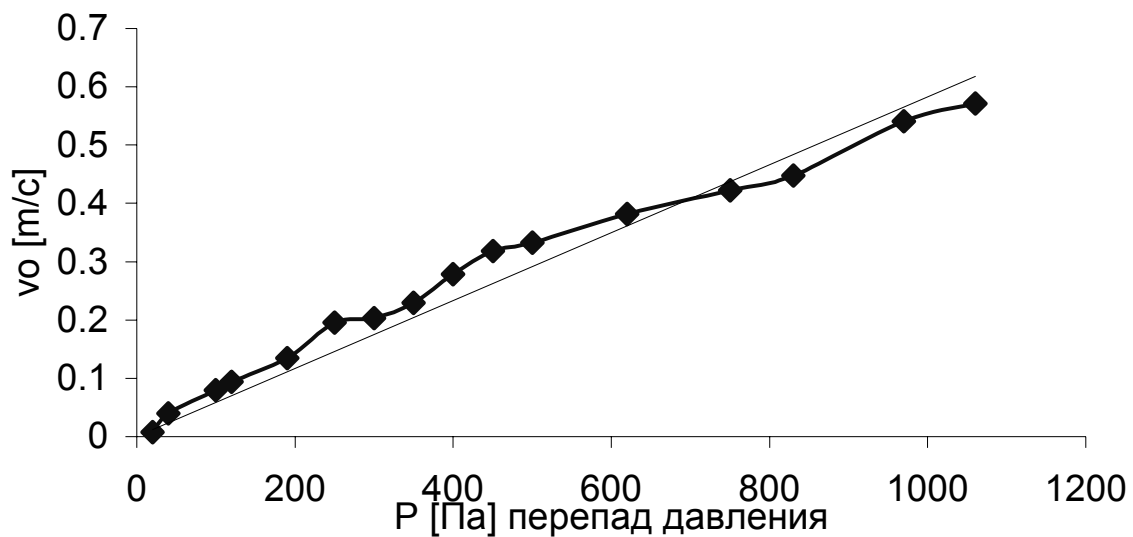
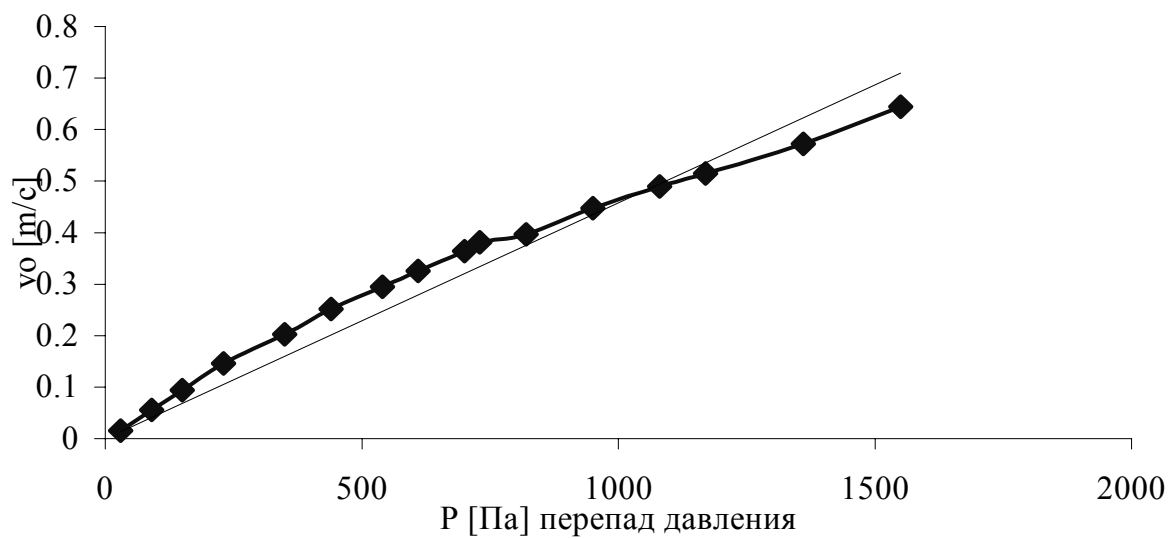


Рис. 1. Cu/ZnO/Cr2O3 катализатор L=130 мм





**Рис. 2. Cu/ZnO/Cr2O3 катализатор L=293 mm**



**Рис. 3. Cu/ZnO/Cr2O3 катализатор L=362 mm**

$$\lambda = 156,5$$

## 7.2. Данные расчетов термодинамически равновесных составов продуктов паровой конверсии спиртов.

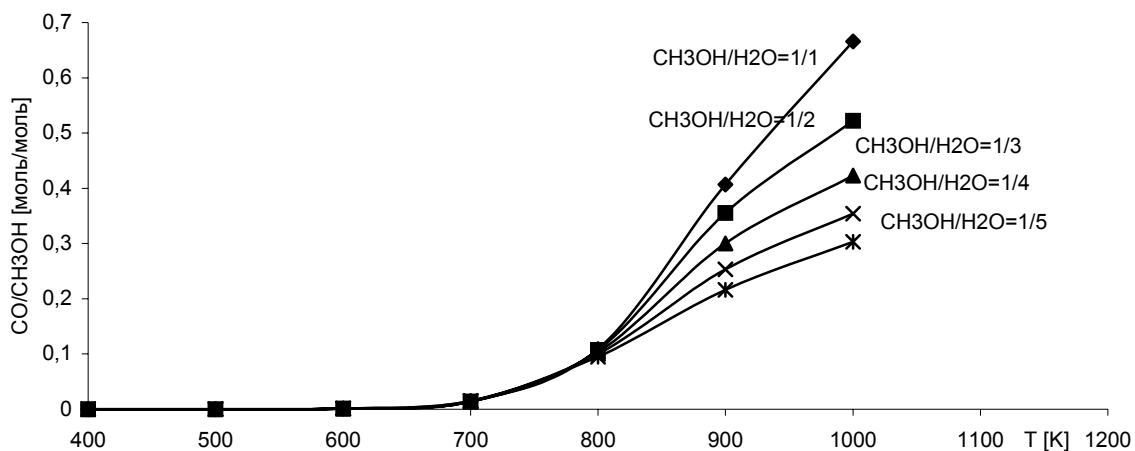


Рис. 1. Содержание CO в равновесной смеси при конверсии метилового спирта.

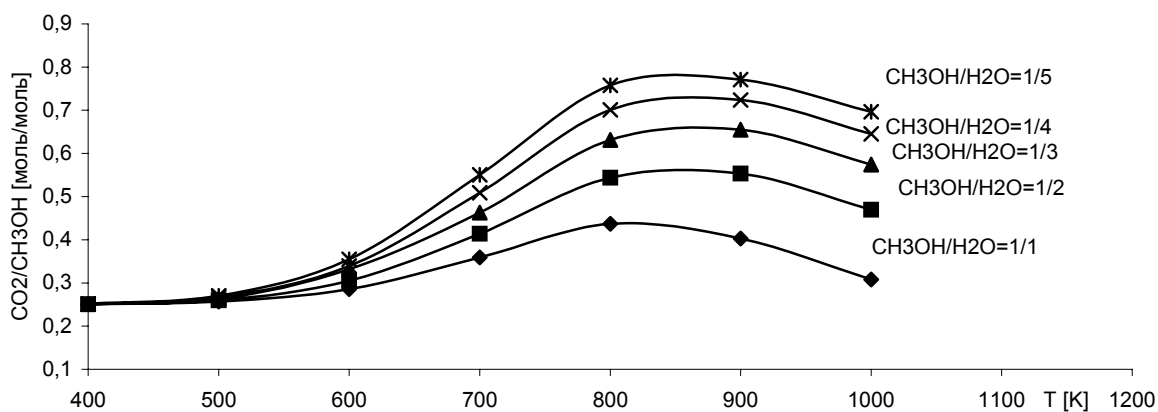


Рис. 2. Содержание  $\text{CO}_2$  в равновесной смеси при конверсии метилового спирта.

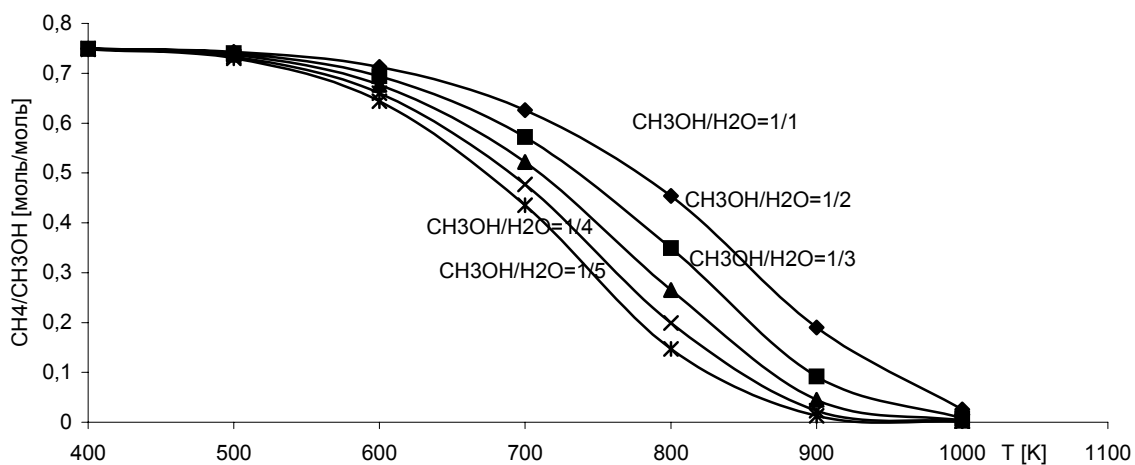


Рис. 3. Содержание  $\text{CH}_4$  в равновесной смеси при конверсии метилового спирта.

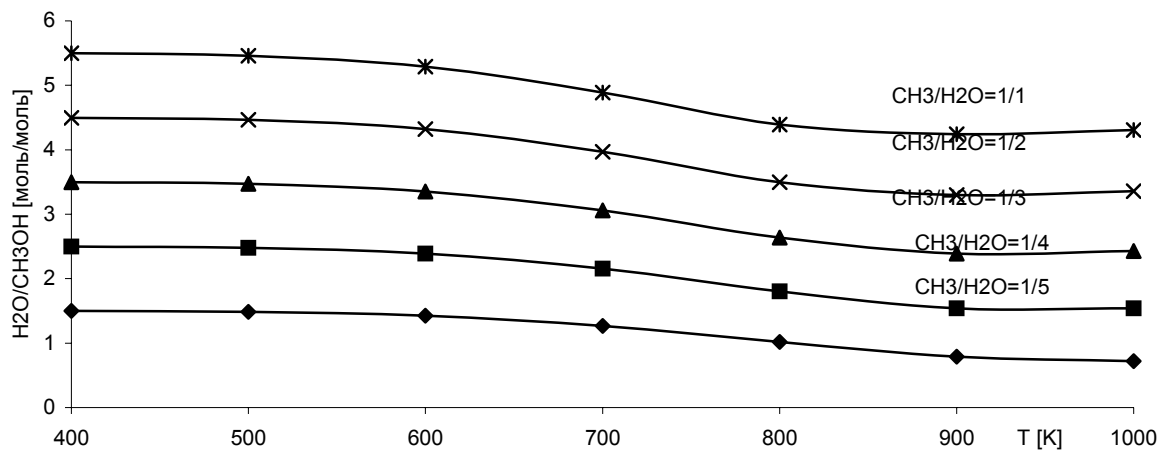


Рис. 4. Содержание  $H_2O$  в равновесной смеси при конверсии метилового спирта.

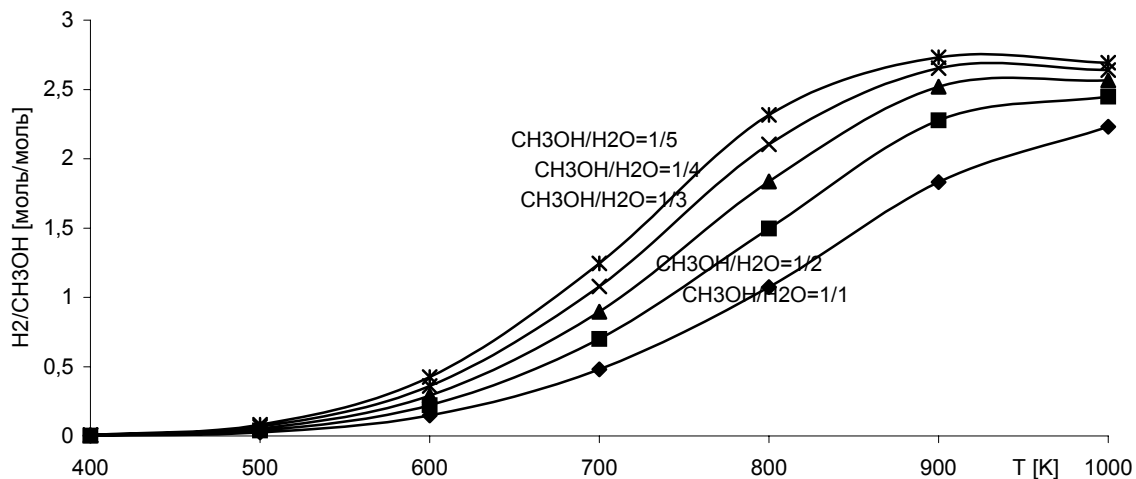


Рис. 5. Содержание  $H_2$  в равновесной смеси при конверсии метилового спирта.

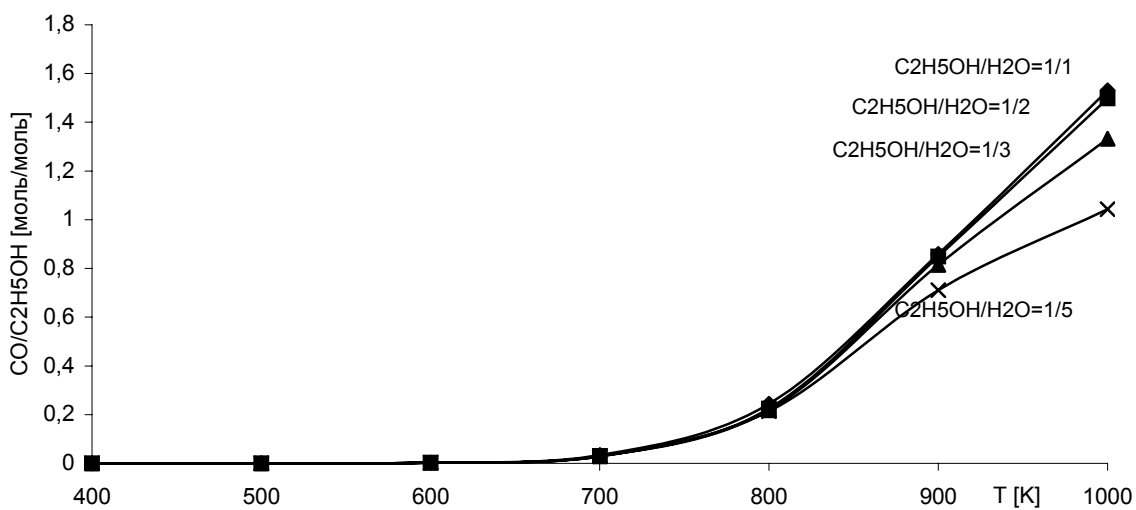


Рис. 6. Содержание  $CO$  в равновесной смеси при конверсии этилового спирта.

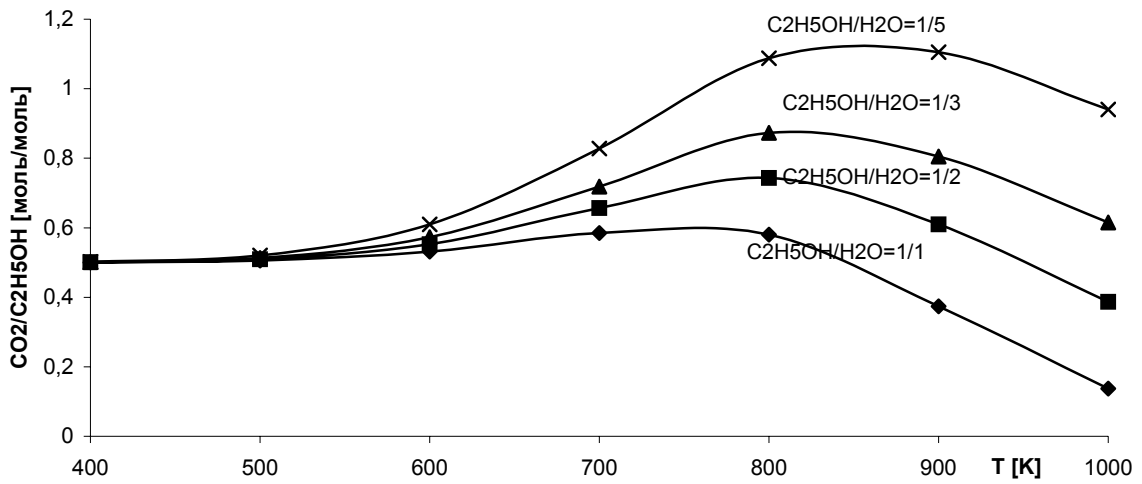


Рис. 7. Содержание CO<sub>2</sub> в равновесной смеси при конверсии этилового спирта.

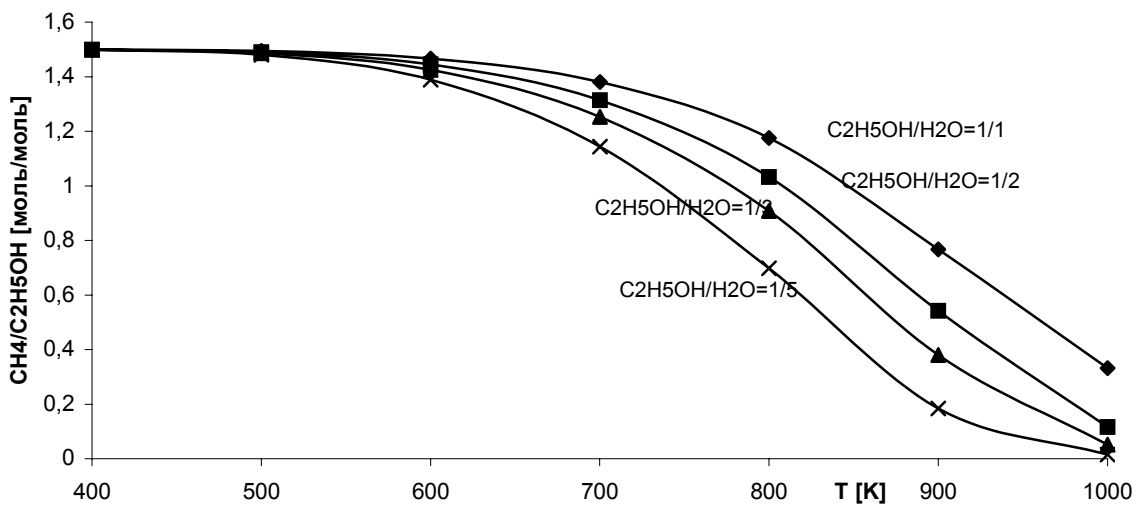


Рис. 8. Содержание CH<sub>4</sub> в равновесной смеси при конверсии этилового спирта.

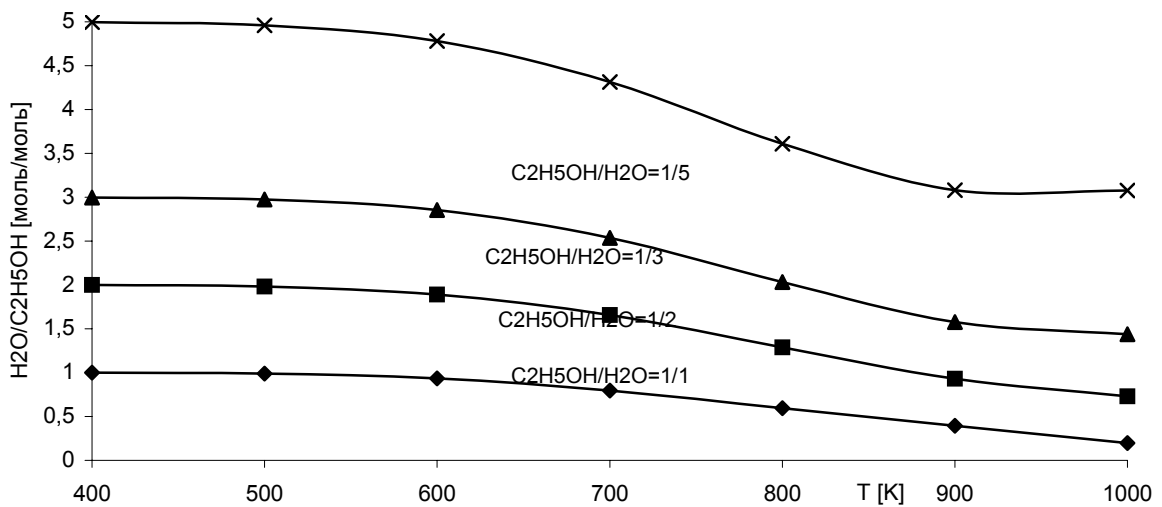


Рис. 9. Содержание H<sub>2</sub>O в равновесной смеси при конверсии этилового спирта.

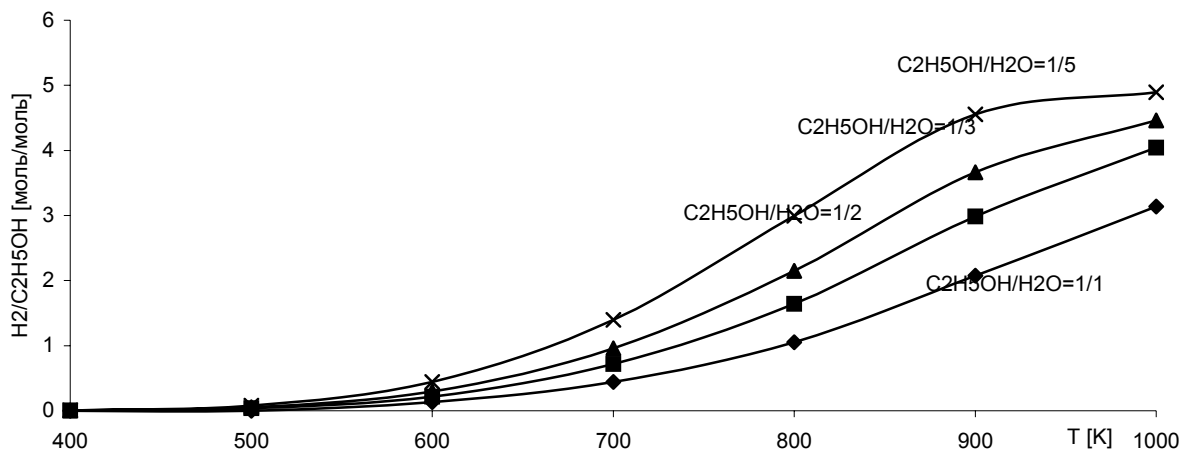


Рис. 10. Содержание  $H_2O$  в равновесной смеси при конверсии этилового спирта.

Таблица 1

Сравнение выхода водорода по расчету термодинамически равновесных составов продуктов конверсии спиртов.

Содержание воды* (моль)	Температура (К)	Содержание $H_2$				(%)**
		$H_2/C_2H_5OH$ (моль/моль)	$H_2/CH_3OH$ (моль/моль)	$H_2/смесь$ ( $C_2H_5OH$ ) (моль/г)	$H_2/смесь$ ( $CH_3OH$ ) (моль/г)	
1	500	0,00237	0,026	3,7E-05	0,00052	1304,2
	600	0,1341	0,148	0,002095	0,00296	41,27
	700	0,4448	0,48	0,00695	0,0096	38,13
2	500	0,0386	0,04	0,000471	0,000588	24,96
	600	0,2179	0,222	0,002657	0,003265	22,86
	700	0,7161	0,699	0,008733	0,010279	17,71
3	500	0,0528	0,054	0,000528	0,000628	18,92
	600	0,2959	0,292	0,002959	0,003395	14,75
	700	0,9593	0,897	0,009593	0,01043	8,73
5	500	0,0804	0,08	0,000591	0,000656	10,92
	600	0,4435	0,425	0,003261	0,003484	6,83
	700	1,3987	1,245	0,010285	0,010205	-0,77

\* - в расчете на 1 моль спирта

\*\* - % от содержания водорода  $H_2/C_2H_5OH$  (моль/г)

### 7.3. Результаты экспериментального изучения паровой конверсии метилового спирта.

*Таблица 1.*

#### Паспортные данные хроматографической колонки.

Серия № 1074

К хроматографу Chrom-5

Материал колонки:	Металл
Длина 1,25м	Внутренний диаметр 3,5мм
Твердый носитель:	Витопол-Б
Фракция:	0,18-1,25мм
Температур колонки:	
Максимальная:	250 °С
Кондиционирования:	190 °С
Тестирования:	50 °С
Время кондиционирования:	15ч
Тестовая смесь:	СО <sub>2</sub> -воздух
Газ носитель:	Не
Расход:	щ = 30 мл/мин

#### Хроматографические параметры:

Число теоретических тарелок:	N = 443
Критерий разделения:	K <sub>p</sub> =4,0

Табл. 2

Хроматографический анализ смеси  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ , содержащей 10% об. спирта.

Температура Т [°C]	содержание $\text{H}_2$ в пробе (в продуктах) %	содержание $\text{CO}_2$ в пробе (в продуктах) %	Степень конверсии (%)	Выход $\text{H}_2$ (%)	Средняя скорость газов на входе (м/с)	Средняя скорость газов на выходе (м/с)	Объемный расход на входе (ч <sup>-1</sup> )	Объемный расход на выходе (ч <sup>-1</sup> )
270	-	13,5	-	-	-	-	-	-
276	-	13,5	-	-	-	-	-	-
284	54 (80)	13,5 (20)	100	100	7,85	8,52	1100,4	1192,9
300	56,1 (77,7)	7,2 (22,3)	100	100	8,14	8,82	1139,8	1235,7
325	57,4 (76,9)	17,2 (23,1)	100	100	8,42	9,13	1179,3	1278,4
300	52,2 (76,9)	15,7 (23,1)	100	100	8,84	9,59	1238,4	1342,6
385	47,8 (79)	12,7 (21)	100	100	9,26	10,04	1297,6	1406,7
428	36,9 (79,2)	9,7 (20,8)	94,3	99,5	9,83	10,65	1376,5	1492,3

Табл. 3.

Хроматографический анализ смеси  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ , содержащей 25% об. спирта.

Температура Т [°C]	содержание $\text{H}_2$ в пробе (в продуктах) %	содержание $\text{CO}_2$ в пробе (в продуктах) %	Степень конверсии (%)	Выход $\text{H}_2$ (%)	Средняя скорость газов на входе (м/с)	Средняя скорость газов на выходе (м/с)	Объемный расход на входе (ч <sup>-1</sup> )	Объемный расход на выходе (ч <sup>-1</sup> )
232	29,1	-	-	-	-	-	-	-
241	29,1 (78,8)	7,8 (21,2)	42,1	44,3	4,55	5,41	637,4	757,5
260	41,8 (83,8)	8,1 (16,2)	71,7	80,1	4,72	5,62	661,9	786,8
292	46,9 (82,7)	9,8 (17,3)	94,3	100	4,98	5,93	698,8	830,7
320	47,3 (81,9)	10,4 (18,1)	98,2	100	5,25	6,24	735,7	874,5
350	46,6 (87,4)	6,7 (12,6)	82,2	95,8	5,52	6,56	772,6	918,4
380	45,5 (82,4)	9,7 (17,6)	88,7	97,5	5,78	6,87	809,6	962,3
405	42,8 (80,9)	10,1 (19,2)	80,9	87,2	5,96	7,08	834,2	991,5

Табл. 4

Хроматографический анализ смеси  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ , содержащей 40% об. спирта.

Температура T [°C]	содержание $\text{H}_2$ в пробе (в продуктах) %	содержание $\text{CO}_2$ в пробе (в продуктах) %	Степень конверсии (%)	Выход $\text{H}_2$ (%)	Средняя скорость газов на входе (м/с)	Средняя скорость газов на выходе (м/с)	Объемный расход на входе (ч <sup>-1</sup> )	Объемный расход на выходе (ч <sup>-1</sup> )
233	40,5 (76,3)	12,6 (23,7)	38,3	38,9	5,13	6,92	718,5	969,4
263	51 (76,8)	15,4 (23,2)	66,8	68,4	5,43	7,33	760,9	1026,7
290	52 (79,9)	13,1 (20,1)	63,1	67,2	5,74	7,74	803,4	1083,9
320	55,2 (80,2)	13,6 (19,8)	75,6	79,8	6,04	8,15	845,8	1141,2
351	62,4 (81,5)	14,2 (18,5)	100	100	6,34	8,56	888,2	1198,5
380	63,7 (82,1)	13,9 (17,9)	100	100	6,64	8,96	930,7	1255,7
400	64,4 (82,4)	13,8 (17,6)	100	100	6,85	9,24	958,9	1293,9
410	65,7 (81,2)	15,2 (18,9)	100	100	6,95	9,37	973,1	1312,9

Табл. 5.

Хроматографический анализ смеси  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ , содержащей 55% об. спирта.

Температура T [°C]	содержание $\text{H}_2$ в пробе (в продуктах) %	содержание $\text{CO}_2$ в пробе (в продуктах) %	Степень конверсии (%)	Выход $\text{H}_2$ (%)	Средняя скорость газов на входе (м/с)	Средняя скорость газов на выходе (м/с)	Объемный расход на входе (ч <sup>-1</sup> )	Объемный расход на выходе (ч <sup>-1</sup> )
230	50 (83,6)	9,8 (16,7)	29,3	32,7	5,58	8,65	781,3	1212,2
262	59,2 (84,2)	11,1 (15,8)	46,6	52,3	5,91	9,17	827,4	1283,8
295	60,3 (77,9)	17,1 (22,1)	67,5	70,1	6,24	9,68	873,5	1355,3
322	60,3 (78,7)	16,3 (21,3)	64,5	67,7	6,57	10,19	919,7	1426,9
350	64,1 (79,4)	16,6 (20,6)	82,4	87,2	6,90	10,70	965,8	1498,5
385	64,1 (80,8)	15,2 (19,2)	75,5	81,3	7,22	11,21	1011,9	1570,1
421	63,8 (78,5)	17,5 (21,5)	85,6	89,6	7,66	11,89	1073,5	1665,5
230	50 (83,6)	9,8 (16,7)	29,3	32,7	5,58	8,65	781,3	1212,2



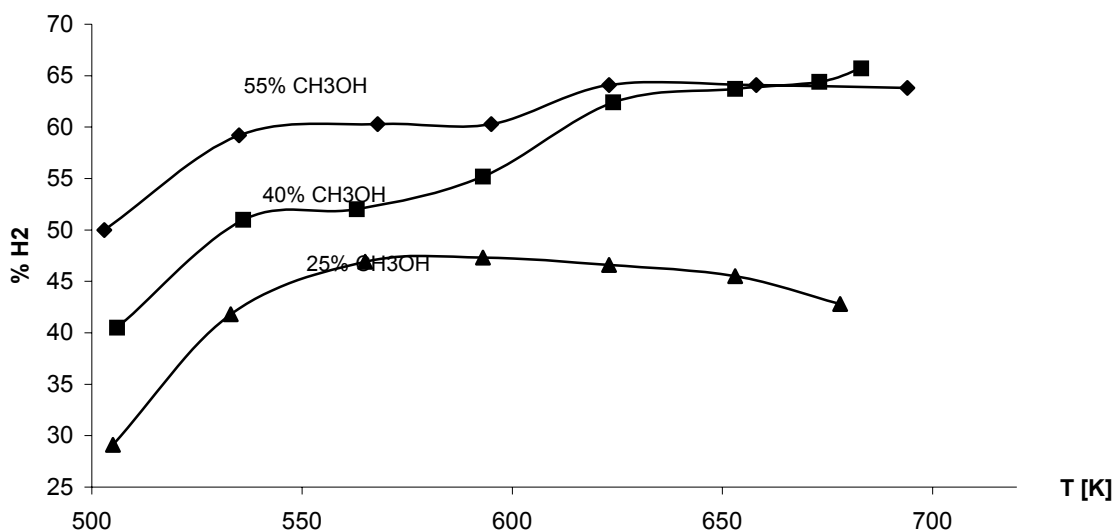


Рис. 1. Содержание H<sub>2</sub> в пробе.

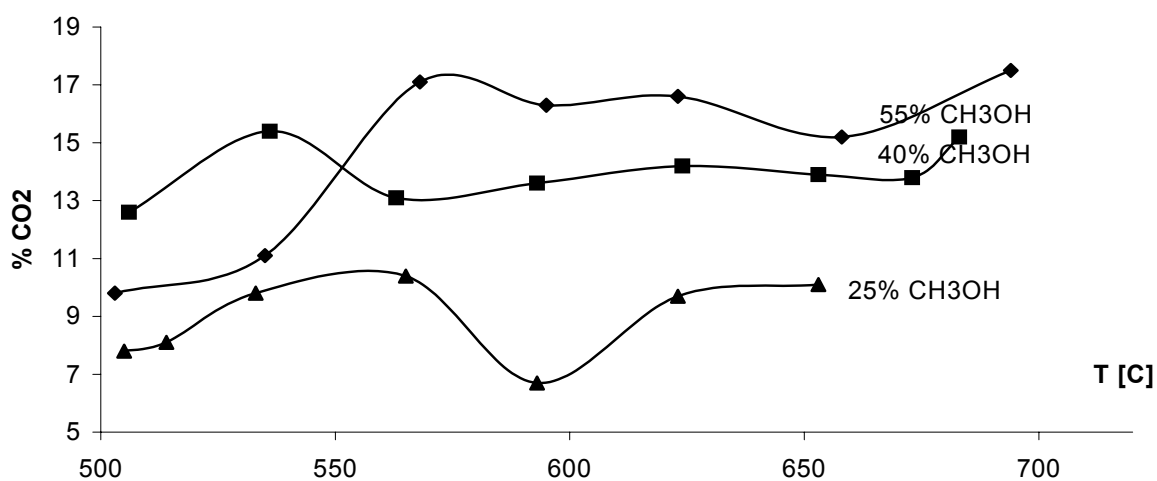


Рис. 2. Содержание CO<sub>2</sub> в пробе.

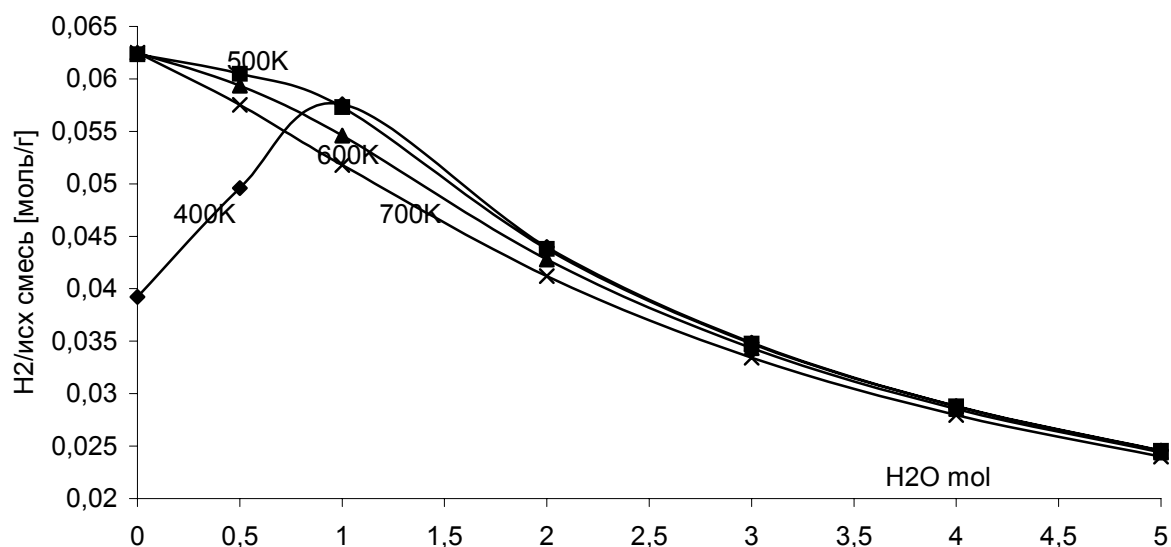
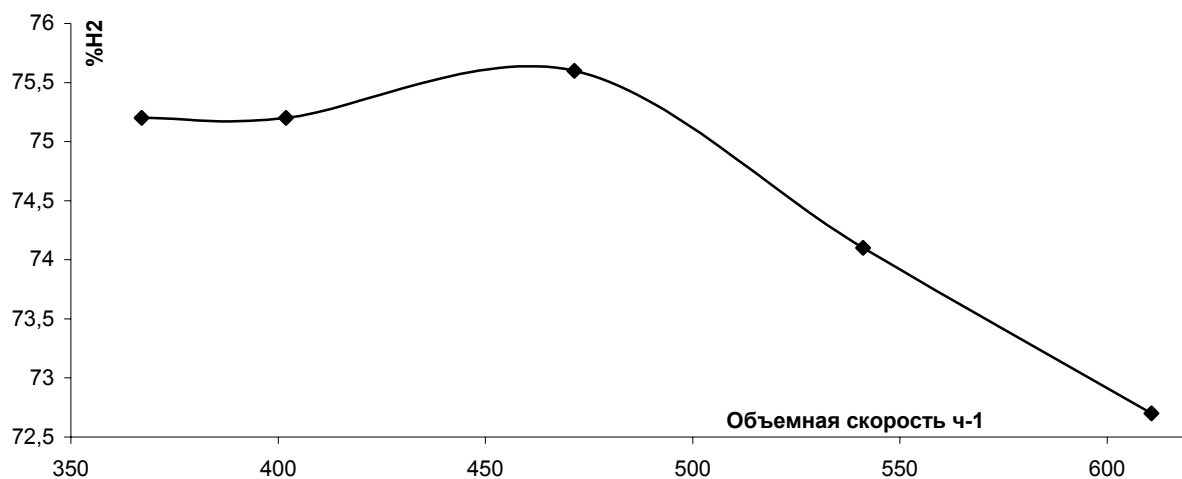


Рис. 3. Выход водорода в безметановой системе в зависимости от исходного содержания воды для разных температур по данным термодинамического анализа.

**Таблица 5.**

**Анализ продуктов паровой конверсии 55%об. раствора  $\text{CH}_3\text{OH}$  при постоянной температуре и различных расходах.**

Содержание $\text{H}_2$ в пробе (%)	Содержание $\text{CO}_2$ в пробе (%)	Содержание $\text{H}_2$ в продуктах (%)	Расход исходной смеси (мл/мин)	Объемная скорость ( $\text{ч}^{-1}$ )
29,7	9,8	75,2	0,125	489,7
37,7	12,4	75,2	0,15	548,9
46,5	14,2	75,6	0,2	667,6
50,3	17,6	74,1	0,25	786,2
51,3	19,3	72,7	0,3	904,8



**Рис. 4. Содержание водорода в продуктах паровой конверсии 55% об. раствора  $\text{CH}_3\text{OH}$  при различных объемных скоростях на входе реактора.**