

УДК 66.011

О ВЫБОРЕ КИНЕТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ РЕАКЦИИ ДЕГИДРАТАЦИИ МЕТАНОЛА ДО ДМЭ НА ПРОМЫШЛЕННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Сосна М.Х., Соколинский Ю.А., Королев Е.В.

ФГУП НИФХИ им. Л. Я. Карпова, Москва

Из литературных источников известны несколько кинетических уравнений реакции дегидратации метанола на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также значения характерных констант. Компонент $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ отвечает за дегидратацию метанола в бифункциональном катализаторе. Пользуясь данными стандартного испытания промышленного бифункционального катализатора синтеза ДМЭ из смеси оксида углерода и водорода определена активность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в нем и получено кинетическое уравнение, описывающее реакцию дегидратации метанола как на чистом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, так и на бифункциональном катализаторе.

По некоторым прогнозам, в ближайшем будущем существенно возрастет спрос на малосернистое и экологически чистое топливо. Это обусловлено обеспокоенностью ряда стран состоянием окружающей среды. Диметилловый эфир (ДМЭ, химическая формула CH_3OCH_3) – продукт, получаемый при химической переработке природного газа – считается в России, США и Японии дизельным топливом будущего из-за своих высоких химмотологических и экологических характеристик. В 2008–2009 годах ожидается существенный рост производства топливного диметиллового эфира (ДМЭ) и ДМЭ как исходного сырья для химии.

С учетом масштабов планируемого производства топливного ДМЭ важен вопрос разработки экономически эффективной технологии получения ДМЭ из смеси оксида углерода и водорода. Этим обусловлена актуальность изучения кинетики соответствующих процессов.

Синтез ДМЭ может проводиться двумя различными способами: по двухстадийной схеме или с использованием бифункционального катализатора. Двухстадийная схема синтеза ДМЭ подразумевает проведение реакций синтеза метанола и дегидратации метанола в отдельных аппаратах, загруженных катализаторами синтеза метанола и дегидратации метанола соответственно. Применение бифункционального катализатора подразумевает использование одного реактора, загруженного соответствующим катализатором. Бифункциональный катализатор синтеза ДМЭ представляет собой смешанный катализатор, состоящий из двух ком-

понентов – катализатора синтеза метанола и катализатора дегидратации метанола. В любом достаточно малом объеме бифункционального катализатора одновременно протекают реакции синтеза и дегидратации метанола. В качестве компонента бифункционального катализатора, ответственного за синтез метанола обычно используется низкотемпературный медьсодержащий катализатор синтеза метанола, в качестве компонента, ответственного за дегидратацию метанола обычно используется $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

В последнее время в литературе появляются достаточно подробные данные по кинетике синтеза ДМЭ из смеси оксида углерода и водорода на бифункциональном катализаторе со всеми необходимыми для расчета материального баланса данными: формами кинетических уравнений реакции дегидратации метанола $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, значениями характерных констант [1,2].

Существуют проверенные литературные кинетические уравнения, описывающие синтез метанола на низкотемпературном катализаторе, разработанные Граафом [3,4] с соответствующими кинетическими коэффициентами, проверенные на основе опыта работы промышленных установок синтеза метанола. Поскольку низкотемпературный катализатор синтеза метанола является составляющей бифункционального катализатора – будем пользоваться уравнениями Граафа во всех тех случаях, когда необходимо описать кинетику синтеза метанола на бифункциональном катализаторе синтеза ДМЭ. Уравнения дегидратации с соответствующими коэффициентами возьмем из источников

[1,2,5]. Возникает задача выбора наиболее точного кинетического уравнения, описывающего реакцию дегидратации метанола, протекающую на бифункциональном катализаторе синтеза ДМЭ. В работе мы намеренно не пользуемся другими кинетическими уравнениями реакций синтеза метанола, если они приведены в литературном источнике, например в [1,2], поскольку кинетические уравнения синтеза метанола Граафа являются проверенными на основе промышленного опыта, а кинетические уравнения синтеза метанола в источниках [1,2] получены в лабораторных условиях и нет гарантии их точности.

Поскольку в данной статье рассматриваются показатели работы бифункционального катализатора, необходимо совместное рассмотрение двух кинетических уравнений – синтеза метанола и его дегидратации. Рассматривать два катализатора – синтеза метанола и его дегидратации – в отдельности нельзя. Это связано с синергетическим эффектом двух указанных компонентов в бифункциональном катализаторе: точно известно, что степень превращения оксидов углерода в продукты выше на бифункциональном катализаторе, чем на катализаторе синтеза метанола.

Однако полученная кинетика дегидратации метанола на основе бифункционального катализатора является справедливой и при дегидратации метанола на чистом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Перечислим и опишем далее подробнее используемые в данной статье кинетические зависимости реакций синтеза и дегидратации метанола на бифункциональном катализаторе.

Кинетические уравнения синтеза метанола, предложенные Граафом

В своих работах голландский исследователь Грааф [3,4] получил кинетические уравнения для реакций синтеза метанола из оксида и диоксида углерода, а также для побочной реакции конверсии водяного газа.

Кинетические уравнения Граафа разработаны для процесса синтеза метанола на низкотемпературном катализаторе $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при давлении $\approx 50\div 100$ бар.

Скорость реакции (I): $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$

$$w_1 = \frac{k_1 k_{\text{CO}} P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^{1.5}}{(1 + k_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + k_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2})(P_{\text{H}_2}^{0.5} + k_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}})} \left(1 - \frac{P_{\text{MET}}}{K_{p1} P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2} \right) \quad (1);$$

Скорость реакции (II): $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$

$$w_2 = \frac{k_2 k_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^{1.5}}{(1 + k_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + k_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2})(P_{\text{H}_2}^{0.5} + k_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}})} \left(1 - \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{MET}}}{K_{p2} P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^3} \right) \quad (2);$$

Скорость побочной реакции конверсии водяного газа (III): $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

$$w_3 = \frac{k_3 k_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{(1 + k_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + k_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2})(P_{\text{H}_2}^{0.5} + k_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}})} \left(1 - \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}}}{K_{p3} P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}} \right) \quad (3)$$

В работе Граафа [3,4] экспериментально и теоретически изучен широкий круг вопросов, включая термодинамику, механизм, кинетику и макрокинетику синтеза метанола, а также реакции «водяного газа» на медьсодержащих катализаторах. Грааф [3,4] из анализа своих результатов делает вывод, что метанол получается как из оксида, так и из диоксида углерода.

Кинетические уравнения дегидратации метанола

Основных литературных кинетических зависимостей для реакции дегидратации метанола было найдено три:

1. Уравнение Светланова [5]
2. Уравнение Нье-Лиу [1]
3. Уравнение Хадипур-Сохраби [2]

В кинетическом уравнении дегидратации метанола, полученном Светлановым и Флидом [5], скорость дегидратации метанола по реакции $2\text{CH}_3\text{OH} = (\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (IV) описывается уравнением:

$$w_4 = k_4 P_{\text{MET}}^2 \left(1 - \frac{P_{\text{DME}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{p4} P_{\text{MET}}^2} \right) \quad (4)$$

В работе Светланова и Флида [5] изучалась кинетика реакции дегидратации метанола на катализаторе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при различных температурах и составах реакционной смеси и давлении порядка атмосферного. Использовался безградиентный вибрационный реактор. Состав реакционной смеси для всех опытов был далек от равновесного и обратная реакция не учитывалась. Процесс при температурах порядка 280 °С, по описанию авторов, шел весьма интенсивно и удовлетворительно описывался уравнением второго порядка по метанолу.

В работе [1] китайские исследователи Нье и Лиу получили кинетические уравнения для реакций синтеза метанола из оксида и диоксида углерода, а также для реакции дегидратации метанола. Кинетические уравнения Нье и Лиу разработаны для процесса синтеза ДМЭ на бифункциональном катализаторе при давлении $\approx 3\text{--}7$ МПа.

Скорость реакции дегидратации метанола (IV) описывается уравнением:

$$w_{3C} = \frac{k_{3C} f_{MET}}{(1 + \sqrt{k_{METC} f_{MET}})^2} \left(1 - \frac{f_{DME} f_{H_2O}}{K_{p4} f_{MET}^2}\right) \quad (5)$$

В работе Нье и Лиу [1] экспериментально изучался синтез ДМЭ в трубчатом интегральном реакторе при 3–7 МПа и 220–260°C. Рассматривался кинетический механизм Ленгмюра-Хиншельвуда для реакции синтеза ДМЭ. Авторы [1] проводили статистическую обработку полученных результатов. Нье и Лиу особо отмечают, что рассматриваемые реакции синтеза метанола и его дегидратации протекали в кинетической области.

В работе [2] Хадипур и Сохраби применили следующий подход для исследования кинетики синтеза ДМЭ на бифункциональном катализаторе. Хадипур и Сохраби использовали литературные кинетические уравнения реакции синтеза метанола, разработанные Граафом [3,4] и литературное кинетическое уравнение реакции дегидратации метанола, разработанное Берчичем [6], провели эксперимент, обработали его результаты, уточнили основные кинетические коэффициенты в обоих уравнениях.

Скорость реакции дегидратации метанола (IV) Хадипур и Сохраби описывают следующим уравнением:

$$w_{2I} = \frac{k_{5I} (P_{MET}^2 - \frac{P_{H_2O} P_{DME}}{K_{p2}})}{(1 + 2(k_{6I} P_{CH_3OH})^{0.5} + k_{7I} P_{H_2O})^4} \quad (6);$$

В работе Хадипур и Сохраби [2] изучалась кинетика реакций и моделировался реактор синтеза ДМЭ на бифункциональном катализаторе (смеси оксидов CuO, ZnO, Al₂O₃ и кислотного компонента γ -Al₂O₃ в качестве катализаторов). Использовался реактор с неподвижным слоем катализатора. Исследования процесса синтеза ДМЭ проводились в кинетической области.

Выбор кинетического уравнения реакции дегидратации метанола

Основная идея нашей статьи заключается в следующем. Поскольку известны результаты разработчика бифункционального катализатора марки СНМ-Д – производительности по ДМЭ и по метанолу при стандартном испытании катализатора, необходимо сравнить экспериментальные данные с расчетными по приведенным выше уравнениям кинетики синтеза и дегидратации метанола, что позволит выбрать лучшую из расчетных схем и соответственно уравнение дегидратации метанола, наилучшим образом описывающее процесс дегидратации, поскольку стадия метанола во всех случаях описывается одним и тем же уравнением синтеза метанола Граафа.

Экспериментальные данные по производительности бифункционального катализатора марки СНМ-Д получены при давлении 50 ат на зернах промышленного катализатора. Стандартные испытания промышленного катализатора синтеза ДМЭ марки СНМ-Д проводились в изотермических условиях.

Рассмотрим ниже методику расчета производительности по ДМЭ и метанолу в реакторе изотермического типа, заполненного бифункциональным катализатором. Однако, предварительно остановимся на макрокинетики синтеза ДМЭ из смеси оксида углерода и водорода на бифункциональном катализаторе.

Разные литературные кинетические уравнения по-разному учитывают активность катализатора дегидратации метанола. Известно также, что если процесс проводится в кинетической области, производительность катализатора будет наибольшей. Чтобы учитывать эту особенность был введен специальный коэффициент, отражающий активность катализатора дегидратации метанола в бифункциональном катализаторе и названный “активностью”. “Активность” катализатора дегидратации в данной работе представляет собой произведение процентного содержания катализатора дегидратации в бифункциональном катализаторе и фактора эффективности катализатора дегидратации метанола. Слишком маленькое его значение свидетельствует о плохой точности кинетических коэффициентов уравнения дегидратации метанола применительно к промышленному синтезу ДМЭ, близкое к 1 значение свидетельствует о высокой точности исходных кинетических коэффициентов уравнения дегидратации метанола.

Необходимость внесения поправок на протекание процесса на зерне катализатора, следует из

того, что лабораторные исследования кинетики гетерогенных каталитических реакций обычно намеренно проводятся в кинетической области, не характерной для промышленных катализаторов. Это характерно или даже отмечается авторами работ [1,2,5].

Оценить область протекания реакции можно с помощью аналитического метода, не связанного с конкретным видом кинетической зависимости и предложенного в работе [7]. Поскольку известны данные разработчика бифункционального катализатора марки СНМ-Д о его основных свойствах, для оценки, того протекает процесс испытаний промышленного катализатора в кинетической области или нет можно пользоваться т.н. критерием Вайса W_B [8]. Критерий W_B был предложен Вайсом [8] и является другой формой записи критерия Тиле, определяющего отношение скорости реакции к скорости диффузии.

Рассмотрим предложенный в работе [7] способ оценки области протекания реакции, не связанный с конкретным видом кинетической зависимости. В случае, если внутридиффузионное торможение невелико диапазон изменения концентрации внутри зерна (C_3) также невелик. Поэтому скорость реакции в зерне можно приближенно выразить линеаризованным уравнением:

$$W(C_3) = W(C) \pm \tilde{k} \cdot (C_3 - C) \quad (7)$$

где \tilde{k} – «псевдоконстанта», зависящая от концентрации C в потоке, омывающем зерно:

$$\tilde{k} = \pm \frac{\partial W(C)}{\partial C} \quad (8)$$

Знак «+» соответствует случаю, когда C – концентрация реагента, а «-» – продукта. Псевдоконстанта \tilde{k} может быть выражена через величины W и C :

$$\tilde{k} = \pm \frac{W \cdot \partial \ln f(C)}{\partial C} \quad (9)$$

Обобщенное выражение критерия Вайса будет иметь вид:

$$W_B = \pm \frac{a^2 W}{D^*} \cdot \frac{\partial \ln f(C)}{\partial C} \quad (10)$$

Как известно, кинетическая область реализуется при условии, что W_B значительно меньше 1 [8]. Кинетический размер зерна катализатора определяется по критерию Вайса W_B следующим образом:

1. Если $W_B < 1$, то область кинетическая

2. Если W_B порядка 1, то имеется относительно небольшое внутридиффузионное торможение.

3. Если $W_B \gg 1$, то внутридиффузионное торможение существенно. Чтобы приблизиться к кинетической области, исследователи уменьшают размер зерна катализатора или изменяют температуру процесса.

Применим метод оценки области протекания реакции к реакции дегидратации метанола, описываемой, например, кинетическим уравнением Светланова и Флида [5]. С учетом обратимости реакции дегидратации метанола кинетическое уравнение Светланова и Флида записывается следующим образом:

$$W = k \cdot (C_{MET}^2 - C_{MET R}^2) \quad (11)$$

где C_{MET} – концентрация метанола, $C_{MET R}$ – равновесная концентрация метанола. Т.е.

$$f(C) = C_{MET}^2 - C_{MET R}^2 \quad (12)$$

Критерий Вайса в данном случае будет выглядеть следующим образом:

$$W_B = \frac{a^2 \omega}{D^*} \frac{2C_{MET}}{(C_{MET}^2 - C_{MET R}^2)} \quad (13)$$

где a – размер зерна катализатора, ω – скорость реакции, D^* – коэффициент диффузии.

Разработанная математическая модель процесса синтеза ДМЭ [10] позволяет рассчитать критерий Вайса для трех кинетических уравнений реакции дегидратации метанола из источников [1,2,5]: для зерен катализатора марки СНМ-Д с размером 5-6 мм критерий Вайса гораздо больше единицы.

Это говорит о том, что в этом случае имеется внутридиффузионное торможение или процесс синтеза ДМЭ протекает в переходной области. Поэтому, в случае рассмотрения процесса на зерне катализатора, в каждое из кинетических уравнений реакции дегидратации метанола [1,2,5] вводился дополнительный множитель η – степень использования внутренней поверхности катализатора – т.н. фактор эффективности.

Для кинетических уравнений синтеза метанола, разработанных Граафом [3,4] факторы эффективности катализатора известны и проверены опытом работы промышленных установок синтеза метанола, для литературных кинетических уравнений дегидратации метанола подобных коэффициентов нет – однако их можно найти обратным способом: обладая точными кинетическими уравнениями синтеза метанола и владея результатами разработчика бифункционального катализатора СНМ-Д о промышленном испытании, можно вы-

числить факторы эффективности для любого вида литературного кинетического уравнения реакции дегидратации метанола. Однако, не всякое кинетическое уравнение, даже с учетом найденных факторов эффективности будет достаточно точно описывать процесс синтеза, необходимо также учитывать процентное содержание катализатора дегидратации метанола в бифункциональном катализаторе.

Для расчета изотермического реактора синтеза ДМЭ комбинировались кинетические уравнения синтеза метанола Граафа [3,4] и кинетические уравнения дегидратации метанола из трех литературных источников [1,2,5,] с учетом различных факторов эффективности. Были получены следующие три системы кинетических уравнений, описывающих синтез и дегидратацию метанола на бифункциональном катализаторе:

1. Модель Граафа-Светланова (кинетика синтеза метанола описывается уравнениями Граафа [3,4], кинетика дегидратации метанола – уравнением Светланова-Флида [5])

2. Модель Граафа-Нье-Лиу (кинетика синтеза метанола описывается уравнениями Граафа [3,4], кинетика дегидратации метанола – уравнением Нье-Лиу [1])

3. Модель Граафа-Хадипур-Сохраби (кинетика синтеза метанола описывается уравнениями Граафа [3,4], кинетика дегидратации метанола – уравнением Хадипур-Сохраби [2])

Далее, с помощью разработанной математической модели процесса синтеза ДМЭ [10] проводился расчет изотермического реактора синтеза ДМЭ с бифункциональным катализатором на основе трех вышеуказанных кинетических моделей.

Проводилось сравнение расчетных производительностей по ДМЭ изотермического реактора с бифункциональным катализатором при различных значениях активности катализатора дегидратации метанола с результатами стандартной экспериментальной проверки катализатора марки СНМ-Д. Затем проводилась обработка результатов сравнения расчетов с экспериментом статистическими методами. Перейдем к результатам работы.

Модель Грааф-Светланова

Наилучшей корреляции между расчетными по модели Граафа-Светланова и опытными данными удалось добиться при следующих активностях катализатора дегидратации метанола: $Adme=0.004$, $Adme=0.008$ и $Adme=0.011$.

Как показывают результаты расчетов производительностей по ДМЭ и метанолу изотермического реактора, их сравнение с экспериментальными

данными и обработка результатов статистическими методами (см. таблицу 1), лучшее значение активности для модели Граафа-Светланова: $Adme=0.008$. Активность по модели Граафа-Светланова имеет такое низкое значение (т.е. катализатор дегидратации очень активен), поскольку авторы проводили эксперименты в кинетической области. Т.е. кинетические коэффициенты в уравнении дегидратации метанола не были уточнены (и не могли быть уточнены на этапе лабораторного исследования) для случая промышленного синтеза ДМЭ.

Модель Граафа-Нье-Лиу

Наилучшей корреляции между расчетными по модели Граафа-Нье-Лиу и опытными данными удалось добиться при следующих долях катализатора дегидратации метанола: $Adme=0.09$, $Adme=0.15$ и $Adme=0.2$.

Как показывают результаты расчетов производительностей по ДМЭ и метанолу изотермического реактора, их сравнение с экспериментальными данными и обработка результатов статистическими методами (см. таблицу 2), лучшее значение для модели Граафа-Нье-Лиу: $Adme=0.15$.

Модель Граафа-Хадипур-Сохраби

Наилучшей корреляции между расчетными по модели Граафа-Хадипур-Сохраби и опытными данными удалось добиться при следующих долях катализатора дегидратации метанола: $Adme=0.95$, $Adme=1$, $Adme=2$. В указанной модели оптимальная активность близка к 1, что говорит о том, что кинетические коэффициенты были уточнены авторами работы для случая промышленного синтеза ДМЭ.

Как показывают результаты расчетов производительностей по ДМЭ и метанолу изотермического реактора, их сравнение с экспериментальными данными и обработка результатов статистическими методами (см. таблицу 3), лучшее значение фактора эффективности для модели Граафа-Хадипур-Сохраби: $Adme=1$.

Из приведенных выше данных можно сделать вывод, что кинетическая модель Граафа-Светланова является наиболее точной из трех рассмотренных выше моделей процесса синтеза ДМЭ на промышленном бифункциональном катализаторе. Однако, в нее необходимо вносить поправки на макрокинетику.

Основным выводом данной статьи является то, что кинетическая модель Граафа-Светланова, дополненная соответствующими макрокинетики-

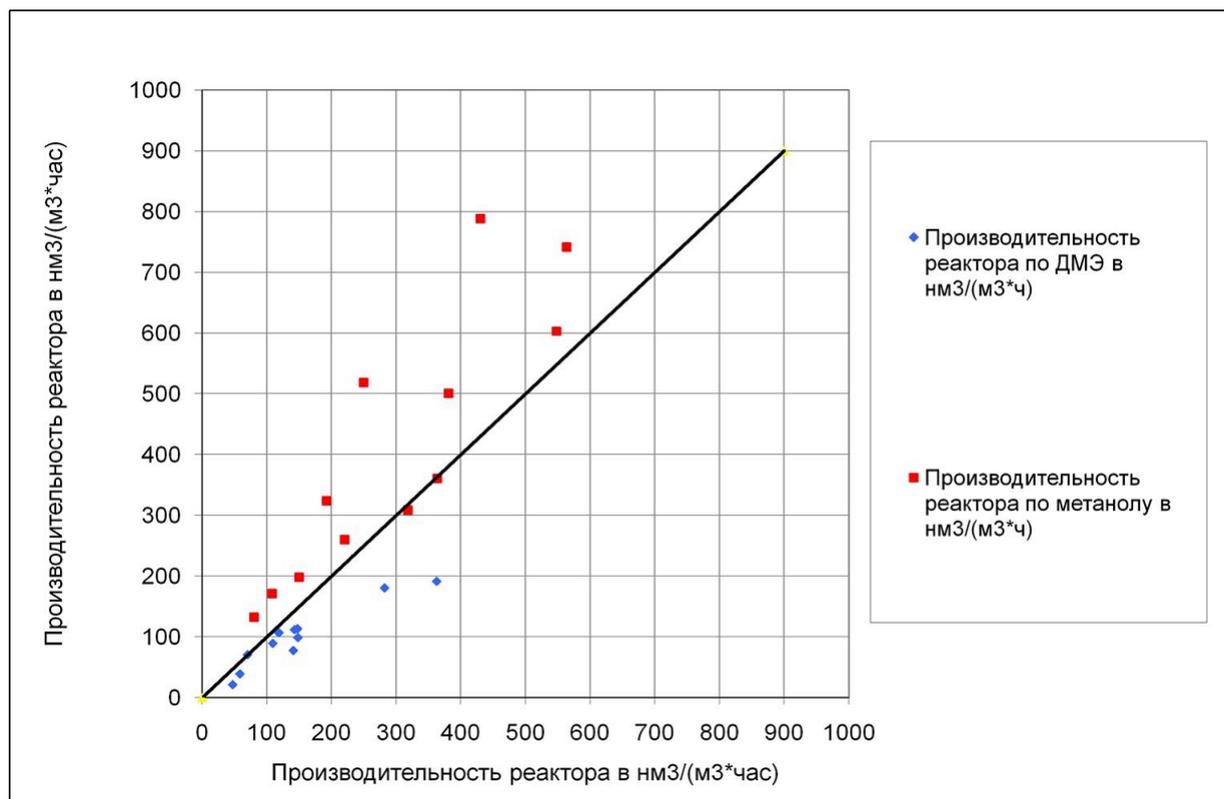


Рис.1. Результаты сравнения для модели Граафа-Светланов (фактор эффективности $Adme=0.008$).

Таблица 1. Статистическая обработка результатов сравнения для модели Граафа-Светланова.

Активность	Rdme	Ddme	Rmet	Dmet
$Adme=0.004$	0.941997	0.887359	0.849798	0.722157
$Adme=0.008$	0.935025	0.874272	0.873587	0.763154
$Adme=0.011$	0.924556	0.854803	0.874863	0.765385

Таблица 2. Статистическая обработка результатов сравнения для модели Граафа-Нье-Лиу.

Активность	Rdme	Ddme	Rmet	Dmet
$Adme=0.09$	0.7454574	0.5557068	0.8792549	0.7730892
$Adme=0.15$	0.7511434	0.5642165	0.8978618	0.8061558
$Adme=0.2$	0.7499648	0.5624472	0.9023047	0.8141538

Таблица 3. Статистическая обработка результатов сравнения для модели Граафа-Хадипур-Сохраби.

Активность	Rdme	Ddme	Rmet	Dmet
Adme=0.95	0.1740787	0.0303034	0.7361063	0.5418524
Adme=1	0.1869862	0.0349638	0.7314989	0.5350906
Adme=2	0.4235573	0.1794008	0.6684152	0.4467789

ми поправками описывает процесса ДМЭ из смеси оксида углерода и водорода на зерне промышленного катализатора марки СНМ-Д наиболее точно, а модифицированное уравнение Светланова-Флида пригодно для описания процесса дегидратации метанола как на промышленном бифункциональном катализаторе или на чистом катализаторе дегидратации метанола ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Условные обозначения

- a размер зерна катализатора;
 C концентрация продукта/реагента в потоке, омывающем зерно катализатора;
 C_3 концентрация продукта/реагента внутри зерна катализатора;
 C_{MET} концентрация метанола;
 C_{MET}^* равновесная концентрация метанола;
 D_{MET}^* эффективный коэффициент диффузии;
 D_{DME} коэффициент детерминации результатов расчетов производительности по ДМЭ с данными стандартного испытания промышленного катализатора марки СНМ-Д;
 D_{MET} коэффициент детерминации результатов расчетов производительности по метанолу с данными стандартного испытания промышленного катализатора марки СНМ-Д;
 $f(C)$ функция концентрации;
 $f_{x\sim}$ фугитивность компонент x , атм;
 k «псевдоконстанта», зависящая от концентрации C в потоке, омывающем зерно
 k_j константа скорости j -й реакции;
 k_x адсорбционный коэффициент для компонента x ;
 K_{SC}^* , K_{METC}^* , K_{SI}^* , K_{BI}^* , K_{γ} - адсорбционные коэффициенты;
 K_{P_j} константы равновесия j -й реакции;
 P_x парциальное давление компонента x , атм;
 R_{DME}^* парный линейный коэффициент корреляции результатов расчетов производительности по

ДМЭ с данными стандартного испытания промышленного катализатора марки СНМ-Д;
 R_{MET} парный линейный коэффициент корреляции результатов расчетов производительности по метанолу с данными стандартного испытания промышленного катализатора марки СНМ-Д;
 W, ω, w_j - скорость j -й реакции;
 W_B критерий Вайса

Библиография

- Zhaoguang Nie, Hongwei Liu, Dianhua Liu, Weiyong Ying, Dingye Fang, Intrinsic Kinetics of Dimethyl Ether Synthesis from Syngas // Journal of Natural Gas Chemistry, 2005, 14, p.22-28.
- Ali Hadipour and Morteza Sohrabi, Kinetic Parameters and Dynamic Modeling of a Reactor for Direct Conversion of Synthesis Gas to Dimethyl Ether // J. Ind. Eng. Chem., 2007, Vol. 13, No. 4, p. 558-565.
- G.H.Graaf, P.J. Sutserma, E.J. Stamhuis, G.E. Joosten./Chem. Eng. Science, 1986, v.41, 11, p.2883.
- G.H. Graaf, H. Sholtens, E.J. Stamhuis, A.A. Beenackers.//Chem. Eng. Science, 1990, v.45, № 4, p.773.
- Светланов Е.Б., Флид Р.М., Исследования в области каталитического взаимодействия хлористого водорода и метанола. 2. Кинетика реакций дегидратации метанола и гидрохлорирования диметилового эфира на катализаторах парофазного синтеза хлористого метила.//Журнал физической химии, 1966, 40, №12, с.3055-3058.
- Bercic, Intrinsic and global reaction rate of methanol dehydration over .gamma.-alumina pellets // Industrial & Engineering Chemistry Research, 1992, Vol.31, Issue 4, pp 1035 - 1040.
- Соколинский Ю.А., Казарновская Д.Б., Атамановская Р.М.// Кинетика и катализ, 1973, том XIV, выпуск 5, с.1351-1354.
- P. B. Weisz and J. S. Hicks The behaviour of porous catalyst particles in view of internal mass and heat