

М. М. КАРАБАЕВ, В. Е. ЛЕОНОВ, И. Г. ПОПОВ, Е. Т. ШЕПЕЛЕВ

Технология синтетического МЕТАНОЛА

Под редакцией профессора
М. М. КАРАБАЕВА



МОСКВА ХИМИЯ 1984

6П7

Т21

УДК 661.

4
1984

Техно
ваев М
лев Е.
Химия, 1984. — 240 с., ил.

Изложены теоретические основы и технология синтеза метанола из оксида углерода и водорода, а также процессы ректификации метанола-сырца; описаны схемы производства и аппаратура. Приведены особенности получения исходного газа, физико-химические свойства метанола и его водных растворов, способы получения высоко- и низкотемпературных катализаторов, пути повышения качества продуктов и использование отходов производства, даны технико-экономические показатели.

Книга предназначена для инженерно-технических и научных работников, сотрудников проектных институтов химической промышленности; может быть полезна студентам химических вузов.

240 с., 57 табл., 117 рис., 238 литературных ссылок.

Рецензент: зам. начальника управления по науке и технике МХП Ю. Н. ШАНИН.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Введение	6
ГЛАВА 1. ПОЛУЧЕНИЕ ИСХОДНОГО ГАЗА ДЛЯ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА	11
Сырье для получения исходного газа	11
Состав исходного газа. Методы его получения	12
Промышленные способы получения исходного газа	21
Основная аппаратура отделения подготовки исходного газа	35
Технико-экономическая оценка получения исходного газа разными методами	40
ГЛАВА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА	42
Термодинамика синтеза	42
Катализаторы синтеза	51
Кинетика образования метанола	61
ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАНОЛА-СЫРЦА	72
Технологические параметры процесса синтеза	72
Режим синтеза на цинк-хромовых катализаторах	72
Режим синтеза при низких температурах и его влияние на выход метанола	83
Влияние технологических параметров на качество метанола-сырца	96
Технологические схемы получения метанола-сырца	106
Аппаратурное оформление процесса	115
Технико-экономические показатели процесса	121

Т 2803010000-084
050(01)-84 84-84

© Издательство «Химия», 1984 г.

ГЛАВА 4. СВОЙСТВА МЕТАНОЛА И ЕГО ВОДНЫХ РАСТВОРОВ . . .	125
Свойства метанола	125
Свойства водных растворов метанола	131
ГЛАВА 5. РЕКТИФИКАЦИЯ МЕТАНОЛА-СЫРЦА	138
Распределение примесей по колоннам при ректификации метанола-сырца	138
Технологические основы процесса выделения метанола-ректификата .	152
Способы воздействия на профиль концентраций ключевых компонентов по высоте колонны	153
Работа колонны предварительной ректификации	159
Работа колонны основной ректификации	166
Качество метанола-ректификата и пути его повышения	172
Новые технологические схемы ректификации метанола-сырца	181
Аппаратурное оформление процесса	187
Технико-экономическая оценка схем ректификации	189
ГЛАВА 6. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТАНОЛА	193
Новые направления в производстве синтетического метанола	193
Трехфазный синтез метанола	193
Синтез метанола непосредственным окислением природного газа	196
Синтез метанола и спиртов C_2-C_4 из оксида углерода и водорода	203
Совместное производство метанола и аммиака	211
Новые направления использования метанола	214
Метанол — добавка к моторным топливам	215
Синтез протеина из метанола	219
Использование метанола для топливно-энергетических целей	221
Синтез формальдегида из метанола-сырца	225
<i>Литература</i>	229
<i>Предметный указатель</i>	235

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние десятилетия за рубежом и в СССР значительно возросла потребность в метаноле. Это объясняется развитием производства формальдегида, синтетического каучука, метиламинов, диметилтерефталата, метилметакрилата, поливинилхлоридных, карбамидных смол и других многочисленных продуктов, использующих метанол в качестве сырья.

Наметилась также тенденция использовать метанол в новых перспективных направлениях: в качестве высокооктановой добавки к моторным топливам, при получении синтетических бензинов и уксусной кислоты, для топливно-энергетических целей и очистки сточных вод и т. д., что обусловлено дефицитом углеводородного сырья (нефть, природный газ) и возможностью получения его из сырья неуглеводородного происхождения (уголь, сланцы, природные карбонаты и т. д.), запасы которых значительно превосходят ресурсы природного газа и нефти.

Увеличение спроса на метанол, а также разработка новых низкотемпературных, высокоэффективных и селективных катализаторов обусловило создание агрегатов крупной единичной мощности с учетом передовой технологии; действующие агрегаты модернизируются на основе последних достижений науки и техники. Проведены обширные научно-исследовательские работы по созданию низкотемпературных катализаторов и изучению их физико-химических свойств, кинетики и механизма образования метанола, технологии синтеза и ректификации метанола-сырца.

В настоящей книге авторы ставили своей задачей обобщить уже имеющийся материал и изложить результаты последних исследований, выполненных в основном коллективом ГОСНИИметанолпроекта (бывший Северодонецкий филиал ГИАП) и прошедших промышленную проверку на предприятиях ВО «Союзазот».

Главы 1, 3 написаны к.т.н. И. Г. Поповым и д.т.н. М. М. Караваевым, главы 2, 6 — к.т.н. В. Е. Леоновым, глава 4 — к.т.н. Е. Т. Шепелевым и д.т.н. М. М. Караваевым, гл. 5 — к.т.н. Е. Т. Шепелевым.

Авторы выражают свою признательность всем сотрудникам ГОСНИИметанолпроекта и ГИАП, принявшим участие в подготовке книги к изданию, а также исследователям, результаты работ которых приведены в книге.

Авторы выражают искреннюю благодарность рецензенту — заместителю начальника управления по науке и технике Министерства химической промышленности Ю. Н. Шанину, чьи советы и пожелания приняты при подготовке книги.

Критические замечания и пожелания читателей будут внимательно рассмотрены и учтены авторами в дальнейшей работе.

ВВЕДЕНИЕ

Метанол (метилловый спирт) — один из важнейших по значению и масштабам производства продукт, вырабатываемый химической промышленностью.

Интересны этапы изучения метанола, как самого вещества, так и развития способов его производства. Впервые обнаруженный Боулем в 1661 г. в продуктах сухой перегонки древесины, метанол в чистом виде был выделен лишь через два столетия, в 1834 г., Думасом и Пелиготом. В это же время была установлена и его химическая формула. А в 1857 г. Бертло синтезировал метанол омылением метилхлорида.

Известно несколько способов получения метанола: сухая перегонка древесины и лигнина; термическое разложение солей муравьиной кислоты; синтез из метана через метилхлорид с последующим омылением, и, наконец, неполное окисление метана на катализаторах или без катализаторов под давлением. Из перечисленных способов промышленностью освоено лишь получение метанола сухой перегонкой древесины. Этот метод, еще 60 лет назад бывший единственным освоенным процессом, в настоящее время потерял свое промышленное значение и вытеснен синтезом метанола из оксидов углерода и водорода на катализаторах.

Производство метанола из оксидов углерода и водорода впервые было осуществлено в Германии в 1923 г. Процесс проводился под давлением 25—35 МПа на цинк-хромовом катализаторе при температурах 320—380°C. Благодаря ряду экономических и технических преимуществ метод получил быстрое повсеместное развитие и непрерывно совершенствовался на всех стадиях процесса. К настоящему времени увеличились масштабы производства, изменилась структура сырьевой базы, резко расширился круг потребителей метанола.

В 60-х годах в Англии был разработан и освоен промышленностью синтез метанола под давлением около 5 МПа на медьсодержащем низкотемпературном катализаторе. Это подняло производство метанола на новую техническую ступень, упростило аппаратное оформление стадии синтеза, улучшило качество метанола-сырца и экономические показатели процесса. В 70-е годы в связи с разработкой крупных одноагрегатных производств метанола мощностью до 400—750 тыс. т в год давление на стадии синтеза при использовании медьсодержащих катализаторов было поднято до 8—10 МПа. В настоящее время практически все вновь создаваемые производства метанола основаны на синтезе его из оксидов углерода и водорода в присутствии низкотемпературных катализаторов под давлением 5—10 МПа.

Мировое производство метанола в 1979 г. составило 14,362 млн. т [1], в том числе: из природного газа — 10,594, из сжиженного газа — 0,592, из нефти — 1,259, из нефтяных остат-

ков — 1,651, из угля — 0,266 млн. т. Наиболее распространенными методами производства являются процессы «ICI» (Великобритания) и «Lurgi» (ФРГ). Суммарная мощность предприятий, использующих первый метод, составляет 5,12, второй — 2,09 млн. т в год.

Основными производителями метанола за рубежом являются США, Япония, ФРГ, Англия, Франция, Италия. В последние годы организуются крупнотоннажные производства метанола в странах, богатых природным и нефтяными газами. Это связано с перспективой использования метанола для энергетических целей и преимуществами его транспортирования по сравнению с природным газом.

Основные действующие и прогнозируемые мощности производства метанола в капиталистических странах приведены ниже (тыс. т):

Страна	1978 г. [1, 3]	1981 г. [2]	1985 г. [2] (прогноз)
ФРГ	1090	1334	1404
Нидерланды	740	700	700
Великобритания	660	650	1475
Франция	471	400	400
Италия	310	293	293
Испания	200	200	450
Остальные страны Западной Европы	185	235	235
США	3318	4235	5740
Канада	491	450	1250
Мексика	180	180	1155
Латинская Америка	479	243	701
Южная и Юго-Восточная Азия, Дальний Восток	2300	1770	2303
в том числе			
Япония	1584	1254	1254
Африка	460	462	762
Всего	10 884	11 152	16 868

Первое производство метанола в СССР было создано в 1934 г. на Новомосковском химическом комбинате. Сырьем служил водяной газ, получаемый газификацией кокса. Синтез проводили под давлением 25 МПа на цинк-хромовом катализаторе, ректификацию осуществляли периодически. В послевоенный период было создано несколько производств с агрегатами мощностью 25—30 тыс. т в год под давлением 30—32 МПа. Эти агрегаты комплектовались в основном оборудованием, предназначенным ранее для других целей.

В 60-е годы были разработаны и построены агрегаты для производства метанола мощностью 35—40 тыс. т в год, и синтез осуществляли под давлением 31 МПа на цинк-хромовом катализаторе из газа, полученного парокислородной конверсией природного газа. Эти агрегаты отражали все достижения того времени в области синтеза метанола под высоким давлением.

В этот же период был исследован, а в 70-е годы реализован на практике оригинальный процесс получения метанола из синтез-газа, являющегося отходом производства ацетиленов, под давлением 5 МПа на медьсодержащем катализаторе. Мощность таких агрегатов, определяемая ресурсом синтез-газа, составляет 100—115 тыс. т в год.

Возрастание спроса на метанол привело к тому, что темпы роста его производства в СССР в 60—70-е годы значительно превышали темпы роста выпуска других видов химической продукции и составили (в %):

1970 г.	1975 г.	1980 г.	1985 г. (прогноз)
100	145	205	415

Такие темпы предопределили дальнейшее увеличение единичной мощности агрегатов. В настоящее время находятся в стадии строительства агрегаты для производства метанола на базе природного газа мощностью 750 тыс. т в год с синтезом на медьсодержащих катализаторах под давлением 8—10 МПа.

Наиболее рациональным с точки зрения технологии сырьем для синтеза метанола является природный газ и газы нефтедобычи, хотя метанол можно получать из различных твердых видов сырья. В связи с проявляющейся нехваткой сырья нефтяного происхождения и развивающимися исключительно емкими потребителями метанола внимание исследователей в последние годы вновь направлено на использование относительно дешевого твердого топлива, в том числе бурых углей и сланцев. Разработки ведутся с привлечением последних достижений техники и максимальным использованием энергетических возможностей как на стадии подготовки сырья, так и на стадии синтеза.

Интенсивное развитие производства метанола обуславливается постоянно расширяющимися многообразными сферами его применения. В народном хозяйстве едва ли найдется другой органический продукт, имеющий столь широкий круг потребителей. Метанол — это сырье для производства формальдегида, диметилтерефталата, метилметакрилата, пентаэритрита, синтетического изопропенового каучука. Он используется в производстве фотопленки, различных аминов, поливинилхлоридных, карбамидных и ионообменных смол, в производстве красителей и полупродуктов, как растворитель, в том числе в лакокрасочной промышленности. Большие объемы метанола расходуются для получения химикатов, например хлорофоса, фталофоса, карбофоса, метилхлорида и метилбромидов, ацеталей и других веществ.

Представление о структуре потребления метанола по основным продуктам в СССР и в Западной Европе можно получить

из следующих данных (%) [4]:

Продукт	1975 г.	СССР		Западная Европа	
		1985 г. (прогноз)	1975 г.	1985 г. (прогноз)	
Формальдегид	46,4	34,6	63,0	42,4	
Синтетический каучук	13,5	12,6	—	—	
Диметилтерефталат	1,7	1,8	8,0	4,3	
Уксусная кислота	—	2,0	—	6,0	
Компонент моторного бензина	—	1,0	—	6,3	
Продукты метилирования	9,0	4,7	17	10,7	
Прочие	29,4	43,3	12	30,3	

Наряду с традиционными потребителями метанола в последнее время используется и в новых перспективных направлениях. Это — производство уксусной кислоты, очистка сточных вод, высокооктановая добавка к моторным топливам, сырье для получения синтетического протеина, а также для топливно-энергетических целей и т. д. Реализация последних трех направлений еще в большей степени усилит темпы производства метанола. Использование метанола в этих направлениях обусловлено дефицитом природного сырья (природный газ, нефть), возможностью получения метанола из сырья неуглеводородного происхождения (уголь, сланцы, вода, природные карбонаты и т. д.), запасы которых значительно превосходят ресурсы природного газа и нефти.

Прогноз потребления метанола по традиционным и новым сферам использования в развитых капиталистических странах приведены ниже (млн. т) [5]:

Страна	1979 г.	1985 г.	1990 г.	2000 г.
<i>Традиционные сферы потребления</i>				
США	3,19	4,20	5,58	7,87
Западная Европа	2,96	3,70	4,28	5,83
Япония	1,10	1,47	1,70	2,37
Канада	0,24	0,29	0,48	0,85
Мексика	0,09	0,15	0,18	0,40
Центральная и Южная Америка	0,21	0,30	0,42	0,77
Страны АСЕАН	0,09	0,14	0,21	0,54
Ближний и Средний Восток, Африка	0,09	0,12	0,18	0,31
Австралия и Новая Зеландия	0,05	0,10	0,15	0,32
Итого	8,47	11,25	14,38	21,30
<i>Новые сферы потребления</i>				
США	0,19	0,86	3,34	9,27
Западная Европа	0,30	0,60	1,70	5,00
Япония	0,01	0,42	1,34	3,59
Канада	—	—	0,10	0,25
Мексика	—	0,22	0,54	1,24
Ближний и Средний Восток, Африка	—	—	0,64	0,80
Австралия и Новая Зеландия	—	0,40	1,43	2,06
Итого	0,50	2,50	9,09	22,21

Приведенные данные позволяют предположить, что в ближайшее десятилетие вновь произойдет резкий скачок производства метанола, причем следует ожидать создания новых более мощных (до 1 млн. т в год) агрегатов, автономных в энергетическом отношении и высокоэффективных по расходу сырья.

Перспектива мирового производства метанола видна из следующих данных (в тыс. т):

Наименование	1980 г.	1985 г.	1990 г.
Основное использование	11 658	15 237	19 915
Новое применение метил-трет-бутилового эфира	314	779	944
Одноклеточный протеин	90	180	270
Топливо: трет-бутиловый спирт + метил-трет-бутиловый эфир	30	599	1199
Добавка к бензину	60	360	5125
Энергетическое топливо	9	75	1498
Общая потребность	12 162	17 230	28 951
Производительность	14 850	21 940	33 990
Использование мощности, %	82	79	85

Одновременно имеются предпосылки для создания в районах, богатых углеводородным сырьем, крупных комплексов по производству метанола с дальнейшим транспортированием его в районы потребления по трубопроводам или переработкой на месте в другие виды энергии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Килио К. — Petrotech, 1980, v. 3, № 12, p. 1133—1140.
2. БИКИ, 12, XI, 1981, С. О.
3. Chem. Ind., 1978, № 8, p. 427—432.
4. Sherwin M. B. — Hydrocarb. proc., 1981, v. 60, № 3, p. 79.
5. БИКИ, 13, VII, 1982, Т. К.
6. Chem. Prum., 1981, 31, № 5, p. 275.

ГЛАВА 1

ПОЛУЧЕНИЕ ИСХОДНОГО ГАЗА ДЛЯ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

Синтетический метанол получают взаимодействием оксидов углерода и водорода на катализаторе при повышенных температурах и давлениях. Промышленные процессы, основанные на использовании оксидов углерода и водорода, широко распространены как в органической, так и в неорганической технологии. В связи с этим получение газового сырья для синтеза метанола во многом сходно с процессами получения технологического газа для таких производств, как синтез аммиака, бутанола и других высших спиртов, бензинов, парафинов и т. п. Однако ввиду различия в составах требуемого газа, а также технологических режимов и протекающих реакций в каждом отдельном случае получение исходного газа имеет свои особенности.

Разрабатывая процессы получения газа для синтеза метанола, часто стремятся использовать уже известные процессы и оборудование, которые применяются в практике других производств, например в производстве аммиака. Такие решения иногда бывают оправданы, но часто они приводят к тому, что последующая стадия синтеза осуществляется не в оптимальных условиях, что, безусловно, отрицательно сказывается на процессе в целом. Учитывая тенденцию роста производства метанола на ближайшие десятилетия, считаем необходимым изложить в данном издании вопросы получения исходного газа, обращая особое внимание на специфику производства.

СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИСХОДНОГО ГАЗА

Для синтеза метанола можно применять практически любой газ, содержащий водород и оксиды углерода. В первых производствах метанола, созданных в 30-е годы, в качестве сырья для получения газа использовали твердое топливо — кокс и каменный уголь. С освоением химической промышленностью нефтяных источников сырья и природного газа исходный газ для синтеза метанола стали получать путем крекинга нефтепродуктов и конверсии метаносодержащих газов. В настоящее время в промышленной практике получения технологического газа для синтеза метанола применяют и газообразные и жидкие углеводороды, и твердое топливо, и даже бытовые отходы. Наиболее распространенным сырьем является природный газ и газы неф-

тепереработки [1], что подтверждается следующими данными [2] (в %):

Сырье	Мировое производ- ство, 1979 г. [2]	США 1968 г.	Япония		СССР	
			1968 г.	1975 г.	1975 г.	1980 г.
Природный газ . . .	73,8	74,0	62	40	83,4	70,7
Нефть и нефтепродук- ты . . .	24,4	4,6	28	56	—	4,0
Газы, отходящие из других производств . . .	—	11,0	4,0	4,0	4,8	17,4
Твердое топливо . . .	1,8	10,4	6,0	—	11,8	7,9

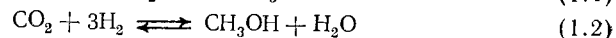
Структура использования сырья для производства метанола в разных странах меняется незначительно и колеблется для отдельно взятой страны в зависимости от стоимости сырья. Например, в Японии [1] в 1962 г. из природного газа было произведено 92% всего метанола, а к 1975 г. больше половины этих производств было переведено на импортируемый сжиженный бутан. Широко используются для получения метанола отходящие газы разных производств. Например, в СССР работает несколько производств с использованием синтез-газа — отхода производства ацетилена методом окислительного пиролиза.

Потенциальным сырьем для получения метанола является диоксид углерода. Если, например, использовать водород, образующийся при получении уксусной кислоты карбонилированием метанола, или других производств, и диоксид углерода, являющийся отходом производства аммиака, можно организовать производство метанола значительной мощности.

Наметившаяся в 70-е годы тенденция по экономии нефти и природного газа привела к разработке на новой основе процесса синтеза метанола из угля [1, 2, 5]. Поскольку транспортирование твердых топлив затруднительно, то предполагается строительство крупных производств метанола вблизи месторождения [5, 6]. Развитие производств метанола из угля сдерживалось более высокой стоимостью продукта по сравнению с получением его из жидкого и газообразного сырья. Однако, учитывая тенденцию повышения цен на нефть и природный газ, а также значительные мировые запасы твердого топлива, следует ожидать усовершенствования процессов газификации угля и снижения стоимости получаемого свежего газа [7].

СОСТАВ ИСХОДНОГО ГАЗА. МЕТОДЫ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

Суммарные реакции получения метанола из оксидов углерода и водорода описываются уравнениями:



Исходя из стехиометрических коэффициентов соотношение $\text{H}_2 : \text{CO}$ в исходном газе должно быть равно 2, а соотношение

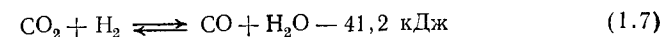
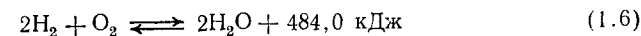
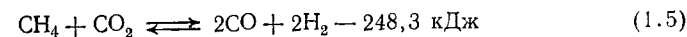
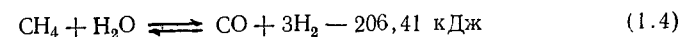
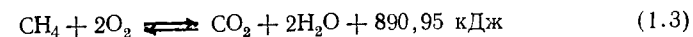
$\text{H}_2 : \text{CO}_2 = 3$. Для того чтобы отразить значение для процесса всех участвующих в нем компонентов, используют следующее соотношение $(\text{H}_2 - \text{CO}_2) : (\text{CO} + \text{CO}_2)$, называемое функционалом f [8, 9].

Независимо от метода получения исходного газа в нем всегда присутствуют оксид и диоксид углерода. Основным отличием является обычно содержание диоксида углерода CO_2 , которое может меняться, как будет показано ниже, довольно в широких пределах.

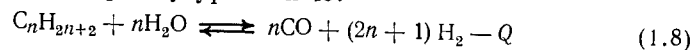
Практикой установлено, что газ для синтеза метанола должен содержать компоненты в соотношении, близком к стехиометрическому, т. е. $(\text{H}_2 - \text{CO}_2) : (\text{CO} + \text{CO}_2) = 2,01 \div 2,15$. Исходный газ может быть получен практически из любого вида сырья, содержащего углеводороды или углерод, однако для получения указанного соотношения в большинстве случаев состав газа необходимо корректировать. Это обеспечивается дополнительными стадиями очистки, дозированием отдельных компонентов или смешением потоков газов, полученных разными способами.

Одновременно с участвующими в процессе компонентами (H_2 , CO , CO_2) в газе обычно присутствуют азот, аргон, метан, сероводород и другие соединения серы. Если азот, аргон и метан инертны при синтезе метанола и лишь приводят к нерациональному использованию сырья (увеличивается продувка в цикле синтеза), то наличие соединений серы вызывает необратимое отравление катализатора синтеза метанола. Обычно в природном газе содержится до 100 мг/м^3 меркаптанов, сероводорода и сероорганических соединений; суммарная же концентрация соединений серы в исходном газе не должна превышать $0,2 \text{ мг/м}^3$. Для удаления соединений серы газ подвергается двухступенчатой очистке [10].

Обычно для получения исходного газа и его подготовки для синтеза метанола применяют парокислородную, паровую, паровую с дозированием диоксида углерода, высокотемпературную и некоторые другие виды конверсии [11]. Вид конверсии определяется технологическими факторами и в значительной степени зависит от состава природного газа. Как видно из данных табл. 1.1, основным компонентом природного газа является метан. Поэтому процессы, протекающие при конверсии природного газа разными окислителями, в первом приближении можно представить следующей схемой реакций окисления метана:



Одновременно с конверсией метана протекает конверсия его гомологов по суммарному уравнению:



Выбор окислителей, сочетание и соотношение их определяются географическими условиями места строительства, технологией синтеза и технико-экономическими соображениями.

В промышленной практике при парокислородной конверсии реакции 1.3 и 1.6 протекают до конца — в конвертированном газе кислород отсутствует. Состав конвертированного газа определяется равновесием реакций 1.4 и 1.7 (реакция 1.5 является их производной).

При паровой и паровой с добавкой диоксида углерода конверсии состав газа также определяется равновесием реакций 1.4 и 1.7.

Конверсия гомологов метана (реакция 1.8) протекает с большей скоростью, чем окисление метана (реакция 1.4), что позволяет учесть при расчетах количество образовавшихся при конверсии водорода и оксида углерода. Значения констант равновесия реакций 1.4 и 1.7 приведены в работе [11]. Поскольку

Таблица 1.1. Состав углеводородных газов (% об.) [11—13]

Газ (месторожде- ние или про- цесс произ- водства)	Газ								
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂ и выше	CO ₂	CO	H ₂	N ₂ +Ar
<i>Природный газ</i>									
Ставрополь- ское	97,6— 98,0	0,3— 0,4	0,1— 0,2	—	—	0,1— 0,5	—	—	1,3— 1,5
Оренбург- ское	90,0— 92,6	1,0— 1,8	0,3— 1,0	0,1— 0,6	0,01— 0,10	0,2— 1,0	—	—	3,0— 5,0
Тюменское	97,2— 87,0	0,35— 1,0	—	—	—	0,4— 1,3	—	—	2,0— 0,3
Северное сияние	96,0	3,3	0,80	0,74	0,70	2,7	—	—	1,8
<i>Попутный нефтяной газ</i>									
Куйбышев- ское	60,4	20,4	9,9	1,8	1,0	0,6	—	—	6,9
Башкир- ское	41,2	15,0	15,8	6,9	4,0	0,1	—	—	17,0
<i>Газы промышленных производств</i>									
Гидроени- зация неф- тяных фрак- ций	11,8	1,4	4,7	7,3— 10,6	3,3	—	0,7	62,8	8,0
Каталитиче- ский кре- кинг	59,4	—	—	0,3	1,0	—	—	36,4	2,9
Производ- ство ацети- лена	4,0— 6,0	—	—	—	—	3,0— 4,0	27,0— 30,0	58,0— 61,0	3,0— 5,0

Таблица 1.2. Равновесный состав газовой смеси при конверсии метана [11]

Температу- ра, °С	Давление, МПа	Содержание в сухом кон- вертированном газе, % (об.)				H ₂ : CO	Функционал f
		CO ₂	CO	H ₂	CH ₄		
<i>Парокислородная конверсия</i>							
CH ₄ : H ₂ O : O ₂ = 1,0 : 1,0 : 0,6							
827	0,1013	9,44	22,91	67,61	0,05	2,95	1,80
	1,96	12,34	19,46	61,24	6,96	3,14	1,54
	3,92	14,58	16,84	55,81	12,77	3,31	1,31
1027	0,98	7,04	26,17	66,70	0,09	2,55	1,80
	1,96	7,13	26,06	66,45	0,36	2,55	1,79
	3,92	7,47	25,67	65,59	1,27	2,55	1,75
1127	1,96	6,20	27,31	66,41	0,08	2,43	1,80
	3,92	6,27	27,23	66,19	0,31	2,43	1,79
	CH ₄ : H ₂ O : O ₂ = 1,0 : 2,0 : 0,6						
827	0,1013	13,29	17,69	69,01	0,01	3,90	1,80
	1,96	14,67	16,04	65,87	3,42	4,11	1,67
	3,92	16,23	14,22	62,01	7,54	4,36	1,50
1027	0,1013	10,38	21,63	67,99	0,0003	3,14	1,80
	1,96	10,42	21,58	67,88	0,12	3,15	1,80
	3,92	10,55	21,42	67,58	0,45	3,15	1,78
CH ₄ : H ₂ O : O ₂ = 1,0 : 3,0 : 0,6							
827	0,1013	15,70	14,40	69,89	0,006	4,85	1,80
	1,96	16,40	13,59	68,28	1,81	5,02	1,73
	3,92	17,43	12,39	65,52	4,66	5,29	1,61
1027	0,98	12,71	18,47	68,81	0,01	3,73	1,80
	1,96	12,73	18,45	68,77	0,06	3,73	1,80
	3,92	12,78	18,38	68,63	0,21	3,73	1,79
<i>Конверсия смесью водяного пара, кислорода и диоксида углерода</i>							
CH ₄ : H ₂ O : O ₂ : CO ₂ = 1,0 : 0,7 : 0,6 : 0,3							
827	0,1013	11,95	28,24	59,06	0,05	2,04	1,15
	1,96	16,30	25,26	51,58	6,86	2,04	0,85
	3,92	19,79	22,31	45,56	12,34	2,04	0,61
927	0,1013	10,41	31,18	58,40	0,005	1,87	1,15
	1,96	11,41	30,39	56,49	1,71	1,86	1,08
	3,92	13,11	29,02	53,32	4,55	1,84	0,95
1027	0,98	9,25	32,92	57,74	0,09	1,75	1,15
	1,96	9,38	32,82	57,46	0,34	1,75	1,14
	3,92	9,86	32,47	56,47	1,20	1,74	1,10
1127	1,96	8,26	34,37	57,30	0,07	1,67	1,15
	3,92	8,36	34,30	57,05	0,29	1,66	1,14

реакция 1.4 протекает с увеличением объема и поглощением тепла, процесс необходимо проводить при возможно высокой температуре и минимальном давлении. Увеличение объема сухого конвертированного газа по сравнению с природным происходит в 4 раза, поэтому энергетически не обосновано проводить конверсию под низким давлением.

На практике конверсию природного газа проводят под давлением 1,5—4,0 МПа. Полное превращение метана при парокислородной конверсии (табл. 1.2) достигается при температурах выше 1000 °С. Для снижения остаточного содержания метана соотношение $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O}$ с повышением давления также необходимо увеличивать. Соотношение реагирующих компонентов в конвертированном газе ниже стехиометрического для синтеза метанола и уменьшается при повышении давления. С повышением температуры процесса незначительно увеличивается соотношение реагирующих компонентов. Увеличение соотношения $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O}$ не изменяет соотношения остальных реагирующих компонентов, но повышает соотношение $\text{H}_2 : \text{CO}$ и содержание CO_2 , одновременно уменьшая содержания метана в конвертированном газе. Для получения оптимального состава газа при синтезе метанола в этом случае требуется только снижение концентраций диоксида углерода, так как соотношение $\text{H}_2 : \text{CO}$ выше стехиометрического. Содержание CO_2 (% об.) в конвертированном газе после очистки определяется из уравнения:

$$[\text{CO}_2] = \frac{[\text{H}_2] - [\text{CO}] \cdot f}{(1 + f)} \quad (1.9)$$

Замена окислителей, например части паров воды на диоксид углерода (см. табл. 1.2), резко снижает функционал и соотношение $\text{H}_2 : \text{CO}$. При этом получить стехиометрическое соотношение реагирующих компонентов можно путем вывода из газа части CO_2 только при $\text{H}_2 : \text{CO} \geq 2$. При меньшем соотношении $\text{H}_2 : \text{CO}$ для получения требуемого функционала необходимо перед очисткой от диоксида углерода провести частичную конверсию оксида углерода, что в итоге уменьшает степень использования углеродного сырья.

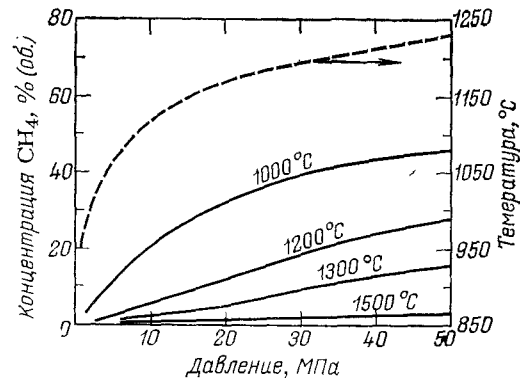
Как видно из табл. 1.2, с повышением давления при прочих равных условиях резко увеличивается содержание метана в конвертированном газе. Например, при 3,92 МПа и соотношении $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 2$ даже при температуре 927 °С содержание метана превышает 2,1% (об.).

Таблица 1.3. Равновесный состав газовой смеси при высокотемпературной конверсии метана*

Давление, МПа	$\text{O}_2 : \text{CH}_4$	Температура, °С	Содержание в сухом конвертированном газе, % (об.)				$\text{H}_2 : \text{CO}$	Функционал f
			CO_2	CO	H_2	CH_4		
0,98	0,580	1204	0,96	33,93	64,99	0,12	1,92	1,84
	0,615	1371	1,22	34,18	64,53	0,01	1,89	1,79
1,96	0,576	1204	0,97	33,84	64,79	0,40	1,91	1,83
	0,615	1371	1,22	34,17	64,59	0,02	1,89	1,79
3,92*	0,660	1423	1,72	35,17	62,59	0,52	1,78	1,65
	0,685	1523	1,84	35,73	62,12	0,31	1,74	1,60

* По данным Я. С. Казарновского.

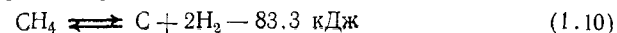
Рис. 1.1. Зависимость равновесной концентрации метана в конвертированном газе от давления при разной температуре [11] (— граница выделения свободного углерода).



Снижения содержания инертных компонентов можно добиться повышением температуры конверсии, например проводя некаталитическую высокотемпературную конверсию (табл. 1.3). Температура газа в этом процессе достигает 1300—1500 °С, а содержание метана снижается даже при 3,92 МПа до 0,5% (об.).

Неполное горение метана в кислороде осуществляется в свободном объеме и протекает через три четко разграниченные стадии [14]. На первой стадии степень превращения метана составляет около 60%, на второй она достигает 90% и наблюдается образование ацетилена. На третьей стадии протекают крекинг ацетилена и остаточного метана, газификация свободного углерода и продолжается накапливание водорода и оксида углерода. Состав газа при этом соответствует равновесию реакции 1.7, а соотношение реагирующих компонентов ($\text{H}_2 - \text{CO}_2$) : ($\text{CO} + \text{CO}_2$) и ($\text{H}_2 : \text{CO}$) ниже стехиометрического (см. табл. 1.3). Состав исходного газа корректируется проведением конверсии оксида углерода с последующим удалением диоксида углерода.

Основной недостаток высокотемпературной конверсии метана — образование свободного углерода по реакции:



Поскольку концентрация остаточного метана при высокотемпературной конверсии даже при очень высоких давлениях незначительна (рис. 1), а соотношение реагирующих компонентов достаточно легко регулируется, этот способ получения исходного газа для синтеза метанола представляет несомненный интерес, в том числе и относительно схемы получения метанола при одном давлении. Обычно процесс неполного горения метана осуществляется при 1200—1600 °С. При таких температурах, как видно из рисунка, процесс должен протекать без выделения свободного углерода даже в интервале давлений 30—50 МПа, а содержание непрореагировавшего метана находится в пределах 1—3% (об.). Такие концентрации дают основания предполагать возможность проведения стадии синтеза в экономически приемлемых условиях.

Широкое распространение в промышленной практике получил способ получения газа для синтеза метанола путем паровой конверсии природного газа в трубчатых печах с добавлением диоксида углерода. Как и в случае применения кислорода состав конвертированного газа определяется равновесием реакции 1.7. Степень превращения метана при такой конверсии уменьшается с повышением давления и понижением температуры

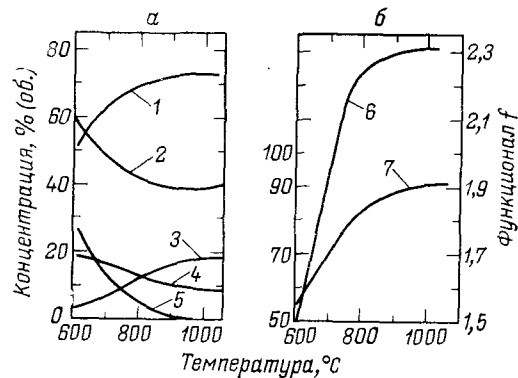


РИС.1.2. Зависимость состава конвертированного газа (а) и соотношения компонентов в сухом газе (б) от температуры при паровой конверсии метана с дозированием диоксида углерода: 1 — H₂; 2 — H₂O; 3 — CO; 4 — CO₂; 5 — CH₄; 6 — функционал f; 7 — H₂ + CO.

(табл. 1.4). При температуре выше 1000 °С содержание метана в конвертированном газе меньше 1% (об.) наблюдается под давлением ниже 5 МПа. Изменение температуры (рис. 1.2): давление 2 МПа, соотношения CO₂ : CH₄ = 0,2 и H₂O : CH₄ = 4,0) и давления меняет состав получаемого газа [13]. В связи с этим для получения нужного функционала необходимо варьировать соотношение окислителей. Например, при повышении давления

Таблица 1.4. Равновесный состав газовой смеси при паровой конверсии природного газа с дозированием CO₂ при соотношении CO₂ : CH₄ = 0,2

Давление, МПа	H ₂ O : CH ₄	Содержание в сухом конвертированном газе, % (об.)				H ₂ : CO	Функционал f
		CO ₂	CO	H ₂	CH ₄		
<i>Температура 827 °С</i>							
0,1013	2	6,30	21,81	71,82	0,08	3,29	2,33
	4	11,49	15,06	73,44	0,01	4,88	2,33
1,96	2	9,00	17,55	64,67	8,78	3,68	2,10
	4	12,38	13,71	70,96	2,95	5,18	2,24
4,90	2	11,21	13,61	57,08	18,09	4,19	1,85
	4	13,73	11,26	66,14	8,86	5,87	2,10
<i>Температура 927 °С</i>							
0,1013	2	5,24	23,20	71,56	Следы	3,08	2,33
	4	10,03	16,96	73,01	Следы	4,30	2,33
1,96	2	6,01	21,92	69,39	2,68	3,17	2,27
	4	10,20	16,68	72,52	0,60	4,35	2,32
4,90	2	7,48	19,47	64,90	8,16	3,33	2,13
	4	10,86	15,68	70,74	2,78	4,51	2,26
<i>Температура 1027 °С</i>							
0,1013	2	4,46	24,20	71,34	Следы	2,95	2,33
	4	8,86	18,49	72,66	Следы	3,93	2,33
1,96	2	4,62	23,94	70,84	0,61	2,96	2,32
	4	8,90	18,43	72,56	0,11	3,94	2,33
4,90	2	5,18	22,99	69,03	2,80	3,00	2,27
	4	9,04	18,18	72,12	0,66	3,97	2,32

требуется уменьшить содержание диоксида углерода в газе, поступающем на конверсию. Соотношение CO₂ : CH₄ можно рассчитать по следующей зависимости:

$$[CO_2] : [CH_4] = [3 - f] : [1 + f] \quad (1.11)$$

Оптимальное соотношение реагирующих компонентов в исходном газе зависит также от содержания инертных компонентов. При высокой концентрации инертных компонентов снижается степень превращения реагирующих компонентов в цикле синтеза метанола и для поддержания постоянного значения f в цикле необходимо повысить его в исходном газе. Нужно соотношение окислителей (H₂O; CO₂) при заданном функционале можно найти по графику (рис. 1.3: давление 2 МПа, температура 877 °С) [13].

Паровая конверсия природного газа с дозированием диоксида углерода в промышленных условиях осуществляется в трубчатых печах. Мощность печи лимитируется сопротивлением труб. С целью повышения производительности печи и, соответственно, увеличения производства метанола в промышленной практике применяют чисто паровую конверсию природного газа. Закономерности, рассмотренные выше, при этом сохраняются [10], однако соотношение реагирующих компонентов очень высокое, и получается газ с большим избытком водорода. Для сохранения оптимального соотношения реагирующих компонентов в конвертированный газ дозируется диоксид углерода. Экономически целесообразно при этом использовать диоксид углерода, отходящий из других производств, например аммиака. Количество дозируемого диоксида углерода определяется по уравнению 1.9. Проведение паровой конверсии под давлением, например при 3 МПа и 827 °С, снижает степень превращения метана и увеличивает концентрацию его в конвертированном газе до 2,5% (об.). Для снижения содержания CH₄ в исходном газе, например до 0,2—0,7% (об.), необходимо повысить температуру процесса до 1100—1200 °С. Практическое осуществление процесса при высоких температуре и давлении сдерживается дефицитом жаропрочных материалов.

В последнее время наряду с применением природного газа проектируются крупномасштабные установки получения метанола из твердых топлив [7]. Основные процессы, протекающие при

РИС. 1.3. Зависимость функционала f от соотношения H₂O : CH₄ при разных соотношениях CO₂ : CH₄ (m) в процессе каталитической конверсии метана.

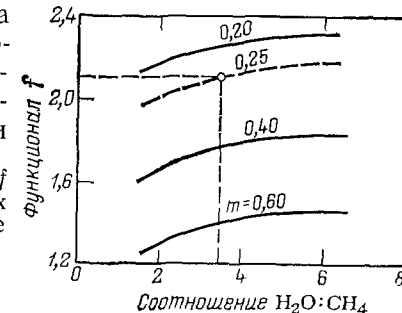
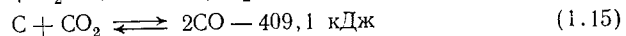
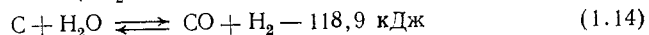
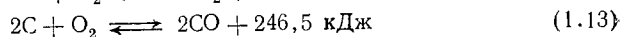
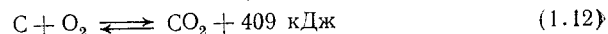


Таблица 1.5. Равновесный состав генераторного газа при давлении 1,96 МПа

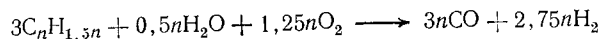
H ₂ O : O ₂	Содержание в газе, % (об.)				H ₂ : CO	Функционал <i>f</i>
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄		
Температура 1100 °С						
4	4,3	56,6	36,6	2,5	0,65	0,53
9	3,5	57,8	41,5	3,2	0,72	0,62
18	3,2	49,8	43,5	3,5	0,87	0,76
Температура 1200 °С						
1	0,6	76,5	22,5	0,4	0,29	0,28
4	0,4	60,3	38,0	1,3	0,63	0,62
6	0,4	56,9	41,1	1,6	0,72	0,71
Температура 1600 °С						
—	5,3	61,7	32,5	0,5	0,53	0,41

газификации угля, описываются следующими уравнениями:



Газификация угля проводится при 1200—1500 °С и давлении до 4 МПа. Равновесный состав генераторных газов зависит от условий процесса газификации: температуры, давления и состава дутья (табл. 1.5). При газификации твердого топлива значение функционала очень низкое. В связи с этим дополнительно проводится конверсия оксида углерода с последующей очисткой газа от диоксида углерода. Состав газа, получаемого при газификации твердого топлива, аналогичен составу газа высокотемпературной конверсии природного газа (см. табл. 1.3).

Образующийся в процессе переработки нефти остаточный продукт — мазут — также используется для получения исходного газа в производстве метанола [15]. Процесс газификации мазута парокислородной смесью с получением оксида углерода и водорода может быть описан следующим суммарным уравнением:



Газ, образующийся при газификации мазута, по составу близок к конвертированному газу, получаемому при высокотемпературной конверсии метана, а соотношение основных компонентов практически отвечает равновесию реакции 1.7. Например, при температуре 1400 °С образуется газ следующего состава (% об.): CO₂—4,2, CO—49,0, H₂—46,6, CH₄—0,2 при *f*=0,8. В связи с низким соотношением реагирующих компонентов состав газа корректируется, аналогично тому, как это осуществ-

ляется при высокотемпературной конверсии метана, т. е. проводится конверсия оксида углерода с последующей очисткой газа от диоксида углерода.

ПРОМЫШЛЕННЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИСХОДНОГО ГАЗА

Каталитическая парокислородная конверсия природного газа с дозированием диоксида углерода. Каталитическая конверсия природного газа в шахтных конверторах часто встречается в промышленном производстве метанола, причем обычно она комбинируется с другими методами получения исходного газа.

Парокислородная конверсия природного газа при атмосферном давлении применяется с дозированием диоксида углерода, выделяющегося в регенераторе из раствора моноэтаноламина (баланс по газу при конверсии природного газа приведен в табл. 1.6). В данном случае диоксид углерода используется для смещения равновесия реакции водяного газа (реакция 1.7). Тепло реакции утилизируется в котлах-утилизаторах, а низкопотенциальное тепло используется в сатурационном цикле. Схема парокислородной конверсии природного газа с дозированием диоксида углерода приведена на рис. 1.4.

Природный газ дросселируется до давления 0,18—0,22 МПа и поступает в сатурационную башню 1 (сатуратор). При контакте газа с горячим (100 °С) конденсатом газ насыщается парами воды. Соотношение пар:газ после сатуратора составляет (0,3—0,5) : 1,0. На выходе из сатуратора парогазовая смесь смешивается с диоксидом углерода и водяным паром до соотношения компонентов, равного CO₂ : H₂O : CH₄ = 0,2 : 0,9 : 1,0, и поступает в рекуперационный теплообменник 2. Нагретая в теплообменнике до 550—600 °С смесь смешивается в смесителе 3 с кис-

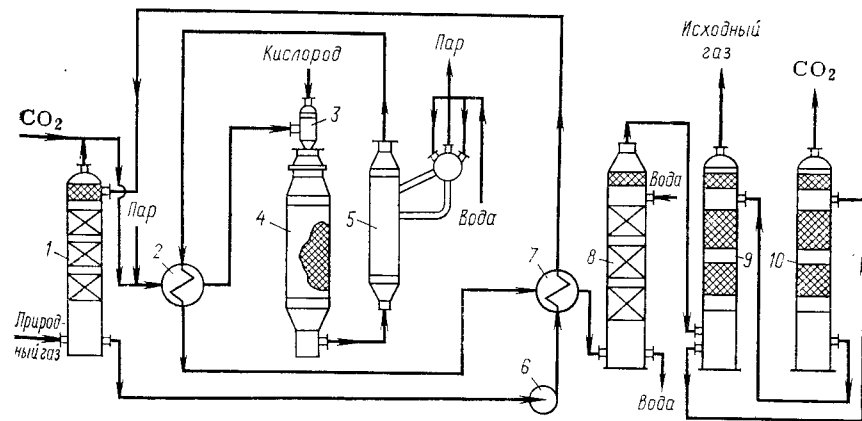


РИС. 1.4. Схема парокислородной конверсии природного газа с дозированием диоксида углерода:

1 — сатурационная башня; 2, 7 — теплообменники; 3 — смеситель; 4 — конвертор; 5 — котел-утилизатор; 6 — насос; 8 — скруббер; 9 — абсорбер; 10 — регенератор.

Таблица 1.6. Газовый баланс каталитической конверсии природного газа в шахтных конверторах

Компоненты	Природный газ, м ³	Диоксид углерода, м ³	Кислород, м ³	Конвертированный газ, м ³	Конвертированный газ после МЭА-очистки, м ³
CO ₂	4	196	—	320	67
CO	—	—	—	864	864
H ₂	—	—	—	2049	2049
N ₂ +Ar	8	—	32	40	40
CH ₄	979	—	—	17	17
C ₂ H ₆	6	—	—	—	—
C ₃ H ₈	2	—	—	—	—
C ₄ H ₁₀	1	—	—	—	—
O ₂	—	—	600	—	—
Итого	1000	196	632	3990	3037
на 1 т метанола-сырца	766	150	484	2519	2325
на 1 т метанола-ректификата	806	158	509	2652	2448

лородом (соотношение O₂:CH₄=0,7:1,0) и направляется в конвертор метана 4. Здесь на никелевом катализаторе (6% NiO на Al₂O₃) при температуре 850—950 °С протекают реакции превращения углеводородов в оксиды углерода и водород. Конвертированный газ отдает свое тепло в котле-утилизаторе 5. При этом образуется насыщенный пар давлением 0,44 МПа, который используется для конверсии природного газа.

Газовая смесь выходит из котла-утилизатора с температурой 650—680 °С, проходит трубное пространство теплообменника 2, охлаждаясь поступающей в конвертор смесью до 200 °С, и направляется далее в водоподогревательный теплообменник 7. Окончательно конвертированный газ охлаждается до 40 °С оборотной водой в скруббере 8. Конденсат циркулирует через теплообменник 7 и сатуратор 1 с помощью циркуляционного насоса 6. Поскольку в сатураторе часть конденсата постоянно испаряется, во всасывающую линию насоса подается свежий конденсат.

Соотношение реагирующих компонентов в конвертированном газе ниже стехиометрического. Поэтому в абсорбере 9 осуществляется очистка газа раствором моноэтаноламина (18—20% масс.). Выделяющийся в регенераторе 10 диоксид углерода расходуется на стадии конверсии природного газа.

Высокотемпературная конверсия метана. Процесс высокотемпературной конверсии метана можно проводить при любом давлении, так как высокая температура обеспечивает низкое содержание метана в конвертированном газе. Это позволяет создать производства метанола с единым давлением на стадиях подготовки газа и синтеза метанола. Подобная схема может резко снизить расход энергии на сжатие, так как при конверсии объем газа увеличивается почти в 2 раза. Технические затруд-

Таблица 1.7. Газовый баланс высокотемпературной конверсии природного газа при давлении 3,9 МПа и температуре 1527 °С

Компоненты	Природный газ, м ³	Кислород, м ³	Газ после высокотемпературной конверсии, м ³	Газ после конверсии оксида углерода, м ³	Конвертированный газ после очистки от CO ₂ , м ³
CO ₂	4	—	48	280	145
CO	—	—	936	704	702
H ₂	—	—	1628	1860	1855
N ₂ +Ar	8	36	44	44	44
CH ₄	979	—	8	8	8
C ₂ H ₆	6	—	—	—	—
C ₃ H ₈	2	—	—	—	—
C ₄ H ₁₀	1	—	—	—	—
O ₂	—	679	—	—	—
Итого	1000	715	2664	2896	2754
на 1 т метанола-сырца	873	624	2327	2529	2405
на 1 т метанола-ректификата	919	657	2449	2662	2532

нения при этом связаны с компримированием кислорода. В настоящее время отечественной промышленностью освоено выпуск компрессоров для сжатия кислорода до 4,4 МПа.

В связи с этим представляет интерес процесс высокотемпературной конверсии природного газа для производства метанола под давлением 3,9 МПа. Газовый баланс конверсии приведен в табл. 1.7, схема процесса представлена на рис. 1.5.

Природный газ сжимается компрессором 1, подогревается в огневом подогревателе 2 до 450 °С и поступает в конвертор метана 4. Сюда же подается кислород с температурой 127 °С

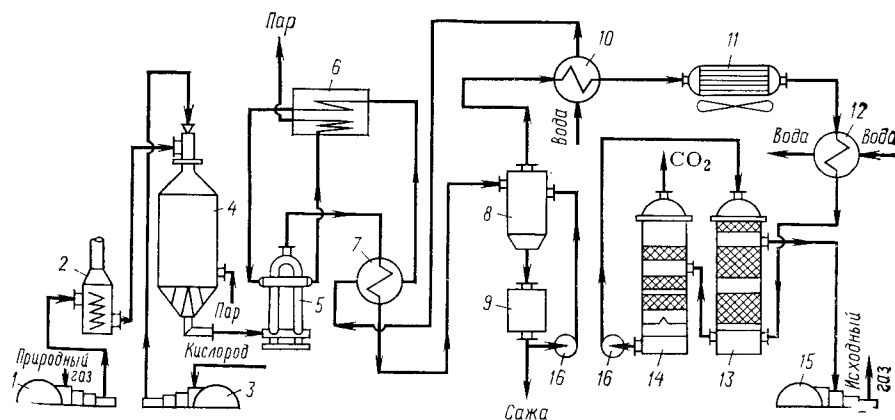


РИС. 1.5. Схема высокотемпературной конверсии природного газа:

1, 3, 15 — компрессоры; 2 — подогреватель; 4 — конвертор; 5 — котел-утилизатор; 6 — пароперегреватель; 7, 10 — теплообменники; 8 — трубы Вентури; 9 — цикл; 11 — воздушный холодильник; 12 — холодильник; 13 — абсорбер; 14 — регенератор; 16 — насосы.

после сжатия компрессором 3. Крекинг природного газа осуществляется при температуре 1500—1550 °С. С целью регулирования соотношения $H_2:CO$ в конвертированном газе в нижнюю часть конвертора 4 вводят водяной пар, который приводит к протеканию процесса некаталитической конверсии оксида углерода (см. табл. 1.7). Температура газа при этом снижается до 1100 °С. Состав газа после конвертора определяется равновесием реакции 1.7.

После частичной конверсии оксида углерода парогазовая смесь поступает в паровой котел-утилизатор 5, в котором образуется насыщенный пар высоких параметров — давлением 10,3 МПа и температурой 400 °С. Далее температура пара повышается в пароперегревателе 6 до 480 °С. Водяной пар используется затем в паровых турбинах для компримирования природного газа, кислорода и конвертированного газа.

Парогазовая смесь после котла-утилизатора 5 проходит водоподогревательный теплообменник 7, охлаждается до температуры 200 °С и направляется в трубы Вентури 8 для очистки от сажи. Газ отделяется от загрязненного сажей конденсата в циклоне 9, охлаждается до 120 °С в теплообменнике 10 и поступает на дальнейшее охлаждение (до 40 °С) в воздушный холодильник 11. После отделения в сепараторе сконденсировавшейся влаги конвертированный газ направляется на очистку от избыточного диоксида углерода в абсорбер моноэтаноламиновой очистки 13. Отработанный раствор моноэтаноламина регенерируется в регенераторе 14. Исходный газ для синтеза метанола далее поступает на компримирование.

Загрязненный сажей конденсат после циклона 9 охлаждается до 160—170 °С в теплообменнике и насосом 16 подается в трубы Вентури 8. Часть конденсата направляется в сажеотстойники, а в цикл добавляется свежий конденсат.

Каталитическая паровая конверсия природного газа в трубчатых печах с дозированием диоксида углерода. В настоящее время широко распространены схемы производства метанола, для которых исходный газ получают конверсией в трубчатых печах. Поскольку при паровой конверсии объем газа увеличивается, что при последующем сжатии газа приводит к повышению расхода энергии, разработки последних лет базируются только с применением конверсии под давлением. Однако доля существующих производств каталитической конверсии природного газа в трубчатых печах при атмосферном давлении еще значительна.

Паровая конверсия природного газа в трубчатых печах при атмосферном давлении обычно проводится с дозированием диоксида углерода. При этом получается газовая смесь состава (% об.): CO_2 —4,8, CO —24,7, H_2 —68,0, (N_2+Ar) —0,2, CH_4 —2,3.

Природный газ дросселируется до давления 0,18—0,22 МПа и разделяется на два потока (рис. 1.6). Основной поток природного газа смешивается с водяным паром и диоксидом углерода

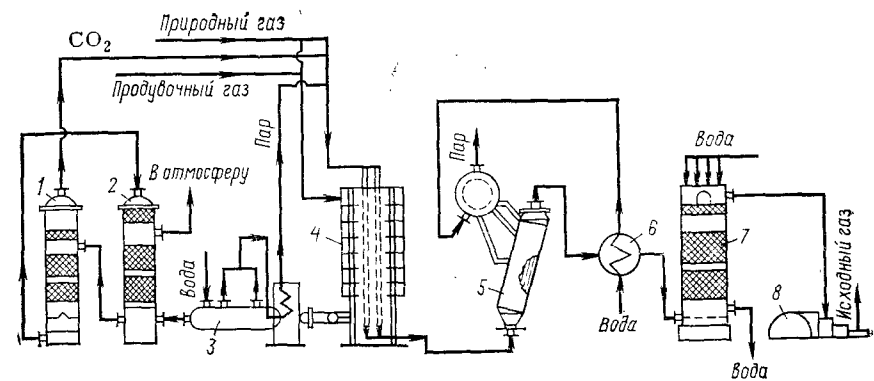


РИС. 1.6. Схема паровой конверсии природного газа в трубчатых печах с дозированием диоксида углерода:

1 — регенератор; 2 — абсорбер; 3, 5 — котлы-утилизаторы; 4 — печь; 6 — теплообменник; 7 — скруббер; 8 — компрессор.

и поступает в реакционные трубы печи 4 конверсии метана. Конверсия протекает в трубчатой печи на никельсодержащем катализаторе при температуре 830—850 °С. В реакционные трубы монтированы теплообменники, поэтому по ходу конвертированный газ охлаждается до 450—500 °С и направляется в котел-утилизатор 5. Температура газа после котла-утилизатора равна 280—290 °С. Далее конвертированный газ охлаждается до 100—110 °С в теплообменнике 6 и до 35—40 °С — в скруббере 7. После сжатия в компрессоре 8 он направляется на синтез метанола.

Второй поток объединяется с продувочным газом из стадии синтеза метанола и направляется в горелки панельного типа, где он используется для обогрева реакционных труб.

Дымовые газы отдают тепло в котле-утилизаторе 3 и после охлаждения поступают в абсорбер 2, где раствором моноэтаноламина абсорбируется диоксид углерода. Выделившийся в регенераторе 1 диоксид углерода используется в процессе конверсии.

Для экономии энергии на сжатие конвертированного газа и снижения капитальных вложений на стадии конверсии в настоящее время используют схемы подготовки газа в трубчатых печах под давлением до 2,0 МПа. Основные технические трудности при получении газа в трубчатых печах под давлением — поддержание высокой температуры в трубах для смещения равновесия в сторону образования оксидов углерода и водорода.

Конверсию природного газа в трубчатых печах под давлением обычно проводят без дозирования диоксида углерода, а соотношение реагирующих компонентов в циркуляционном газе поддерживают дозированием CO_2 в исходный газ на стадии синтеза (табл. 1.8). Изменение места ввода диоксида углерода приводит к увеличению мощности трубчатой печи. Однако за счет

Таблица 1.8. Газовый баланс паровой конверсии природного газа в трубчатых печах под давлением 2,0 МПа с дозированием CO₂ в конвертированный газ

Компоненты	Природный газ, м ³	Конвертированный газ после печи, м ³	CO ₂ на дозирование перед синтезом, м ³	Исходный газ на синтез метанола, м ³
CO ₂	4	308	225	533
CO	—	546	—	546
H ₂	—	2842	—	2842
N ₂ + Ar	8	8	—	8
CH ₄	979	150	—	150
C ₂ H ₆	6	—	—	—
C ₃ H ₈	2	—	—	—
C ₄ H ₁₀	1	—	—	—
Итого	1000	3854	225	4079
на 1 т метанола-сырца	699	2695	157	2853
на 1 т метанола-ректификата	736	2837	166	3003

увеличения концентрации воды в метаноле-сырце увеличивается и расход исходного газа на 1 т метанола.

Именно такой способ подготовки исходного газа применяется на большинстве вновь создаваемых крупных агрегатах производства метанола. Так как синтез метанола в крупных агрегатах осуществляется на медьсодержащих катализаторах, к содержанию в газе соединений серы, хлора, мышьяка и др. предъявляют повышенные требования. Например, содержание соединений серы не должно превышать 0,1 мг/м³, а хлоридов — 0,01 мг/м³. Способ очистки газа зависит от вида используемого сырья. При использовании природного газа обычно применяют двухступенчатую очистку газа от соединений серы. Вначале гидрируются органические соединения серы до сероводорода на никель- или кобальтмолибденовом катализаторе при 380—400 °С, затем образовавшийся сероводород поглощается активным оксидом цинка [10, 11].

Конверсия очищенного природного газа проводится паром на никельсодержащем катализаторе в трубчатой печи при температуре 850 °С и давлении до 2 МПа. Состав конвертированного газа (полученного в таких условиях) после трубчатой печи приведен в табл. 1.8. Во избежание осаждения углерода на катализаторе соотношение пар : природный газ поддерживается в пределах 1,9—3,2. Поскольку производства метанола большой мощности автономны по энергии, то при конверсии природного газа за счет тепла конвертированного и дымовых газов стремятся получить пар высоких параметров (давление 10 МПа, температура 490 °С). Перегретый пар используется для привода компрессоров природного, исходного и циркуляционного газов, дымососов в трубчатой печи, маслонасосов и другого машинного оборудования. Пар, полученный на стадии конверсии метана, используется также в качестве сырья при конверсии природного газа.

Сравнивая составы исходного газа для синтеза метанола, полученного конверсией природного газа в трубчатых печах при атмосферном и повышенном давлении, можно отметить, что в конвертированном газе, полученном при повышенном давлении, содержание метана в 1,6 раза больше. При этом резко снижается концентрация оксида углерода и повышается содержание диоксида углерода, что приводит к повышению расхода исходного газа на 1 т метанола-сырца с 2590 до 2853 м³. Одно-

временно увеличиваются расходы природного газа на 6,3% и диоксида углерода примерно на 30%. Последнее отрицательно сказывается на экономике процесса конверсии метана под давлением, так как диоксид углерода получают в специальной установке. Однако следует помнить, что снижение давления в отделении конверсии сопровождается резким увеличением расхода энергии на сжатие исходного газа.

Комбинированные способы получения исходного газа.

С целью получения оптимального состава газа для производства метанола часто применяют следующие варианты комбинированных схем производства исходного газа:

- высокотемпературная и каталитическая парокислородная конверсия природного газа под давлением;
- неполная конверсия природного газа в трубчатой печи и кислородная доконверсия в шахтном конверторе;
- неполная конверсия природного газа в трубчатом реакторе и кислородная доконверсия в шахтном конверторе.

Схема получения исходного газа высокотемпературной и парокислородной конверсией природного газа под давлением показана на рис. 1.7. Смесь природного газа с паром проходит теплообменник 1, где нагревается за счет тепла конвертированного газа до 400 °С. Затем газ смешивается с парокислородной смесью в смесителе 2 и поступает на катализатор (NiO на Al₂O₃) в конвертор 3. Прореагировавшие газы с температурой 900—950 °С проходят теплообменник 1; отдавая тепло поступающему газу. Далее конвертированный газ охлаждается конденсатом в скрубберах-охладителях 5 и 6.

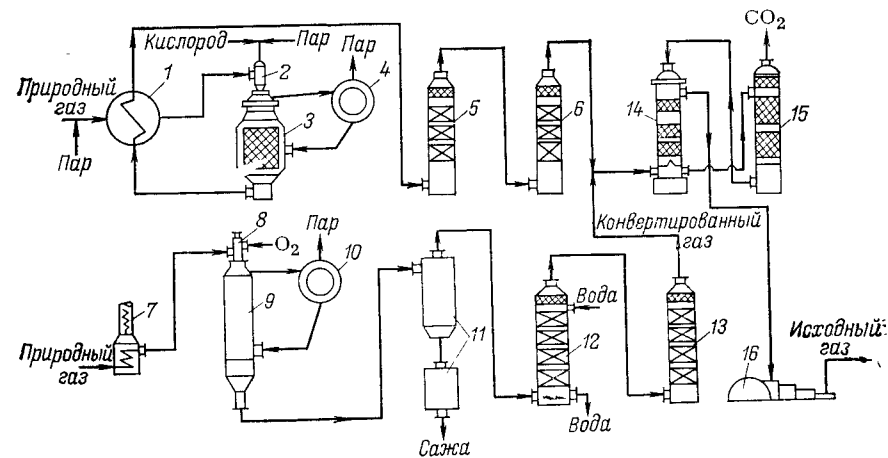


РИС. 1.7. Комбинированная схема получения исходного газа высокотемпературной и парокислородной конверсией природного газа под давлением: 1 — теплообменник; 2, 8 — смесители; 3, 9 — конверторы; 4, 10 — паросборники; 5, 6, 12, 13 — скрубберы; 7 — подогреватель; 11 — сажетделитель; 14 — абсорбер; 15 — регенератор; 16 — компрессор.

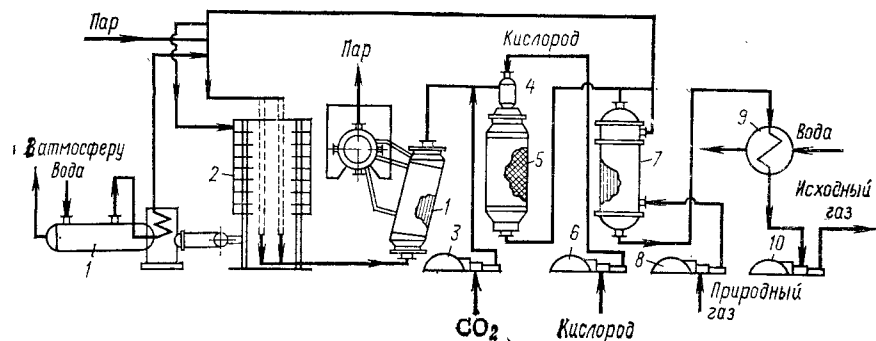


РИС. 1.8. Схема получения исходного газа конверсией природного газа в трубчатой печи и кислородной доконверсией метана в шахтном реакторе: 1 — котлы-утилизаторы; 2 — печь; 3, 6, 8, 10 — компрессоры; 4 — смеситель; 5 — конвертор; 7 — теплообменник; 9 — холодильник.

Высокотемпературная конверсия природного газа осуществляется в конверторе 9. В рубашках каталитического и высокотемпературного конверторов 3 и 9 образуется насыщенный пар, который собирается в паросборниках 4 и 10 и используется на установке для технологических целей. Природный газ под давлением 2,6 МПа нагревается в огневом подогревателе 7 до температуры 450 °С, смешивается с кислородом в смесителе 8 и подвергается высокотемпературному окислению в горелке конвертора 9. Конвертированный газ очищается от сажи в сажеотделителе 11, охлаждается в скрубберах 12 и 13 и направляется на смешение с конвертированным газом, поступающим из отделения каталитической конверсии.

В соответствии с газовым балансом (см. табл. 1.7 и 1.6) в каталитическом реакторе образуется большое количество водорода, а в высокотемпературном — оксида углерода. Смешанный конвертированный газ проходит очистку от диоксида углерода раствором моноэтаноламина в абсорбере 14 и направляется в отделение компримирования 16 (диоксид углерода, выделяемый в регенераторе 15, используется для получения мочевины).

Неполная конверсия природного газа в трубчатой печи с дополнительной конверсией в шахтном реакторе проводится под давлением 2 МПа; схема ее показана на рис. 1.8. Природный газ, поступающий при давлении 0,6 МПа, сжимается компрессором 8 (с приводом от паровой турбины) до 3 МПа и в смеси с паром через подогреватель 7 направляется в трубчатую печь 2. На выходе из трубчатой печи содержание в газе метана достигает 10% (об.) (табл. 1.9). Конвертированный газ, пройдя котел-утилизатор 1, смешивается с диоксидом углерода и кислородом в смесителе 4 и поступает на катализатор реактора метана 5. После конвертора газ отдает свое тепло поступающему газу в теплообменнике 7, охлаждается до 40 °С в холодильнике 9, сжимается компрессором 10 до давления синтеза метанола.

Тепло дымовых газов используется для получения пара в котле-утилизаторе 1.

Для снижения расхода природного газа применяется конверсия природного газа в трубчатом реакторе с дополнительной конверсией в шахтном конверторе. Схема получения исходного газа по такому варианту представлена на рис. 1.9 (она дополнена отделением очистки от соединений серы).

Природный газ подогревается до 400 °С в огневом подогревателе 1 и поступает в отделение очистки (см. рис. 1.9). Вначале на кобальтмолибденовом катализаторе в аппарате 2 соединения серы гидрируются до сероводорода, затем в адсорберах 3 и 4 на цинковом поглотителе ГИАП-10-2 адсорбируется сероводород. Природный газ, очищенный от соединений серы, в смеси с паром поступает в трубки реактора 6, где на катализаторе проходит частичная конверсия метана. Трубки реактора обогрываются газом, поступающим с температурой около 1000 °С из шахтного конвертора второй ступени. Содержание метана в газе на выходе его из трубчатого реактора составляет 35—40% (об.), поэтому газ смешивается с кислородом и подвергается дополнительной конверсии на катализаторе ГИАП-3 в шахтном конверторе 5. Далее конвертированный газ направляется в межтрубное пространство трубчатого реактора 6, где его тепло используется для обогрева трубок, в которых протекает эндотермическая реакция окисления метана водяным паром. Из конвертора газ направляется на охлаждение в пароподогреватель 7 и воздушный холодильник 8.

Описанные выше схемы предполагают использование природного газа, очищенного от соединений серы. В случае же применения газа с общим содержанием соединений серы более

Таблица 1.9. Газовый баланс паровой конверсии природного газа с дозированием диоксида углерода и кислородной доконверсией при давлении 2,5 МПа

Компоненты	Природный газ, м ³	Конвертированный газ после трубчатой печи, м ³	Диоксид углерода, м ³	Кислород в шахтном реакторе, м ³	Конвертированный газ, м ³
CO ₂	4	282	100	—	331
CO	—	408	—	—	725
H ₂	—	2291	—	—	2675
N ₂ + Ar	8	8	—	10	18
CH ₄	979	314	—	—	49
C ₂ H ₆	6	—	—	—	—
C ₃ H ₈	2	—	—	—	—
C ₄ H ₁₀	1	—	—	—	—
O ₂	—	—	—	183	—
Итого	1000	3303	100	193	3798
на 1 т метанола-сырца	668	2207	—	129	2538
на 1 т метанола-ректификата	703	2324	—	136	2672

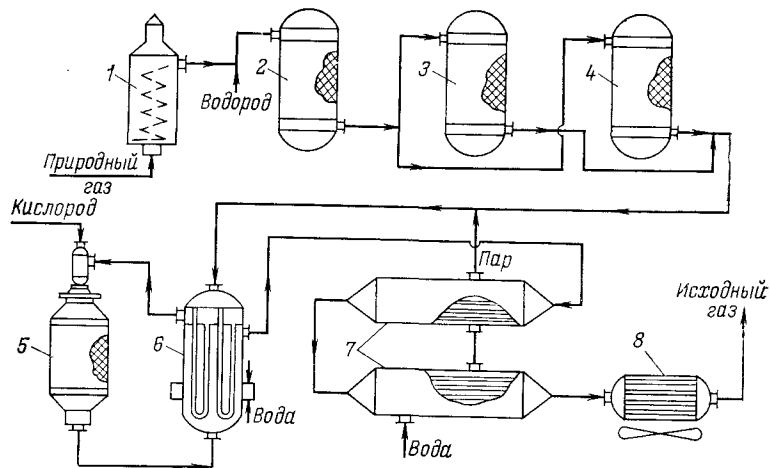


РИС. 1.9. Схема получения исходного газа неполной конверсией природного газа в трубчатом реакторе и кислородной доконверсией в шахтном конвертере:

1 — подогреватель; 2 — аппарат для гидрирования соединений серы; 3, 4 — адсорберы; 5 — шахтный конвертер метана; 6 — трубчатый реактор; 7 — котел-утилизатор; 8 — холодильник.

5 мг/м³ в схему включают отделение очистки, поскольку сернистые соединения отравляют катализаторы производства метанола и вызывают коррозионный износ оборудования. Схемы очистки природного газа от серы, применяемые в настоящее время, однотипны и предполагают перевод сернистых соединений в сероводород с последующим отделением его сорбционными методами.

Использование синтез-газа, отходящего из производства ацетилена. При получении ацетилена высокотемпературным пиролизом метана после выделения из газов пиролиза 1 т ацетилена остается около 10 000 м³ синтез-газа [8]. В мировой практике этот газ используется для получения аммиака и метанола.

Состав синтез-газа, отходящего из производства ацетилена, (табл. 1.10), значительно отличается от состава исходного газа, получаемого из природного газа. В синтез-газе содержится значительное количество углеродных компонентов и недостаточно водорода, т. е. соотношение необходимых для синтеза метанола компонентов (*f*) в газе менее стехиометрического. Кроме того, в синтез-газе много инертных компонентов (СН₄, N₂, Ar), накопление которых в циркуляционном газе снижает экономичность процесса. Присутствие же непредельных соединений (С₂Н₂, С₂Н₄), которые гидрируются на катализаторе синтеза метанола и кислорода, способствует повышению температуры в реакторе синтеза. Поэтому с использованием синтез-газа в промышленных схемах для снижения концентрации углеродных

и инертных компонентов проводится парокислородная конверсия остаточного метана (см. рис. 1.4). После моноэтаноламиновой очистки конвертированного газа от диоксида углерода получается исходный газ необходимого для синтеза метанола состава (см. табл. 1.6). В связи с небольшим содержанием метана в синтез-газе расход кислорода на получение равного количества исходного газа в данном процессе меньше. Одновременно с конверсией остаточного метана протекают и реакции превращения непредельных соединений и кислорода. Как недостаток процесса следует отметить снижение качества метанола-ректификата при повышении паров метилпирролидона, которые в конвертере метана образуют азотсодержащие соединения.

Более прогрессивным способом использования синтез-газа является бесконверсионная переработка его в метанол [16]. В этой схеме (рис. 1.10) используется синтез-газ давлением 30 МПа.

Газ давлением 0,7 МПа сжимается компрессором 1 до 30 МПа, затем в фильтре 2 отделяется от масла и очищается от инертных компонентов и непредельных соединений метанолом-ректификатом в абсорбере 3. После отделения капель метанола в сепараторе 4 газ направляется на стадию синтеза. Рециркуляция метанола-ректификата осуществляется с помощью триплекс-насоса 5 и рекуперационной машины 7. Регенерированный метанол подается

Таблица 1.10. Состав газовых смесей производств метанола, использующих синтез-газ

Наименование потока	Количество, % (отн.)	Содержание в газе, % (об.)						Функционал <i>f</i>
		CO ₂	CO	H ₂	C ₂ H ₂ + C ₂ H ₄	O ₂	CH ₄ + N ₂ + Ar	
Производство № 1								
Синтез-газ	86	3,7	27,3	57,0	0,5	0,3	11,2	1,72
Продуктовый газ из производства метанола (P=30 МПа)	14	0,5	8,2	77,0	—	—	14,3	8,80
Исходный газ	100	3,3	24,6	59,9	0,4	0,2	11,6	2,03
Производство № 2								
Синтез-газ	85	3,7	28,6	58,6	0,4	0,3	8,4	1,70
Конвертированный газ из производства аммиака	15	6,0	4,8	86,0	—	—	3,2	7,40
Исходный газ	100	4,1	25,0	62,7	0,3	0,2	7,7	2,01
Производство № 3								
Синтез-газ	80	1,1	27,1	61,1	0,3	0,4	10,0	2,13
Газ после конверсии CO синтез-газа	20	16,1	7,7	66,9	—	—	16,3	2,13
Исходный газ	100	4,1	23,2	62,3	0,2	0,3	9,9	2,13

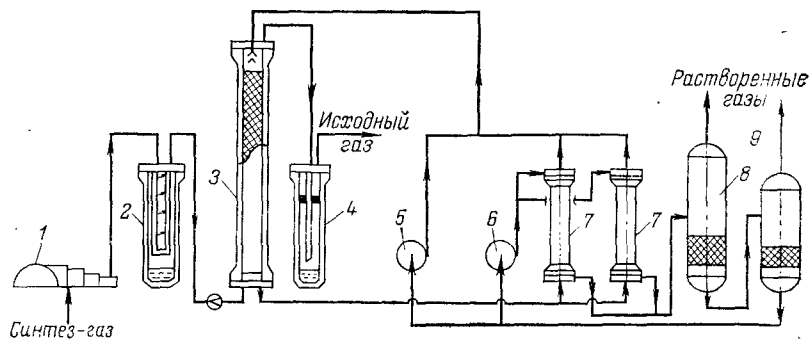


РИС. 1.10. Схема очистки синтез-газа, отходящего из производства ацетилена: 1 — компрессор; 2 — масляный фильтр; 3 — абсорбер; 4 — сепаратор; 5 — триплекс-насос; 6 — насос; 7 — рекуперационная машина; 8, 9 — десорберы.

в рекуперационную машину питательным насосом 6. Растворенные газы десорбируются в две стадии. На первой в аппарате 8 выделяется водород и оксид углерода, которые возвращаются в синтез-газ; на второй — в аппарате 9 извлекаются остальные примеси, направляемые на сжигание в котельной установке.

В связи с высоким парциальным давлением насыщенных паров метанола при регенерации выделяется значительное количество метанола. Для его улавливания применяется «захолаживание» и абсорбция водой. В данной схеме исключены стадии конверсии метана и моноэтаноламиновой очистки. Но схема все-таки остается громоздкой.

За рубежом известно несколько схем переработки синтез-газа, отходящего из производства ацетилена, для получения метанола, аммиака и других веществ. Это — парокислородная или паровоздушная конверсия остаточного метана в шахтных реакторах [17], паровая конверсия в трубчатых печах с дозированием диоксида углерода [18—20]. Широко применяется разделение компонентов методом глубокого охлаждения [21—23]; при этом выделяется этилен, метан и фракция ($H_2 + CO$). Рекомендуют также проводить очистку синтез-газа гидрированием непредельных соединений и кислорода на катализаторах, содержащих серебро [24]. Все схемы, как отечественные, так и зарубежные в аппаратном оформлении громоздки и, соответственно, имеют большие капитальные затраты.

В последнее время в СССР разработан и внедрен процесс прямой переработки синтез-газа в метанол [8, 25] на низкотемпературном катализаторе [26]. Синтез-газ подвергается тонкой очистке только от паров растворителей ацетилена. Пары метилпирролидона адсорбируются активированным углем, а пары аммиака абсорбируются водой с температурой 6—10 °С. Для регулирования состава исходного газа часть синтез-газа подвергается среднетемпературной конверсии оксида углерода (см. табл. 1.10).

Регулировать состав можно также дозированием в синтез-газ продувочных газов, отходящих из производства метанола,

работающего под давлением 30 МПа. Поскольку синтез метанола под высоким давлением (30 МПа) проводится при избыточном (против стехиометрического) содержании водорода, смешивая синтез-газ и продувочный газ в объемном соотношении 85—95% и 10—15%, получают газовую смесь с оптимальным соотношением реагирующих компонентов. Иногда для повышения концентрации водорода к синтез-газу добавляют конвертированный газ из производства аммиака (см. табл. 1.10).

Газификация жидких и твердых топлив. Газификация жидких тяжелых остатков нефти осуществляется в свободном объеме и на катализаторе при атмосферном или повышенном давлении. Газификацию мазута проводят парокислородной смесью в присутствии жидкого катализатора — раствора солей кальция (рис. 1.11). Подогретый в подогревателе 1 до температуры 110—120 °С мазут направляется в фильтр 2 для очистки от твердых примесей и подается в емкость 3. Из емкости 3 насосом 4 мазут подается в форсунки 5 газогенератора 6; сюда же поступают кислород и водяной пар. Процесс газификации в присутствии катализатора осуществляется при температуре около 1200 °С.

Полученный в газогенераторе газ поступает в пароперегреватель 7 и далее в котел-утилизатор 8. Дальнейшее охлаждение и очистка газа от сажи проводится в скруббере 9 и рукавных электрофильтрах 10. В отличие от схем без применения катализатора при каталитическом процессе значительно меньше сажеобразование, поэтому очистка от сажи упрощается. Генераторный газ содержит более высокую концентрацию углеродных компонентов и более низкую, чем требуется, водорода. Поэтому присутствующий в газе оксид углерода подвергается паровой конверсии с последующей очисткой от диоксида углерода.

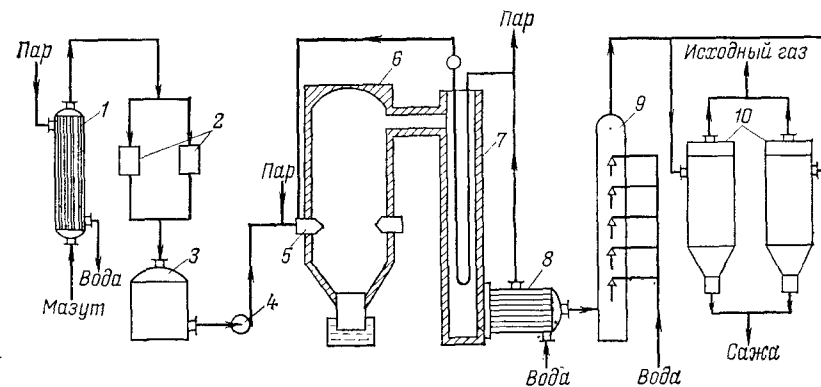


РИС. 1.11. Схема получения исходного газа газификацией мазута: 1 — подогреватель; 2 — фильтр; 3 — емкость; 4 — насос; 5 — форсунка; 6 — газогенератор; 7 — пароперегреватель; 8 — котел-утилизатор; 9 — скруббер; 10 — электрофильтр.

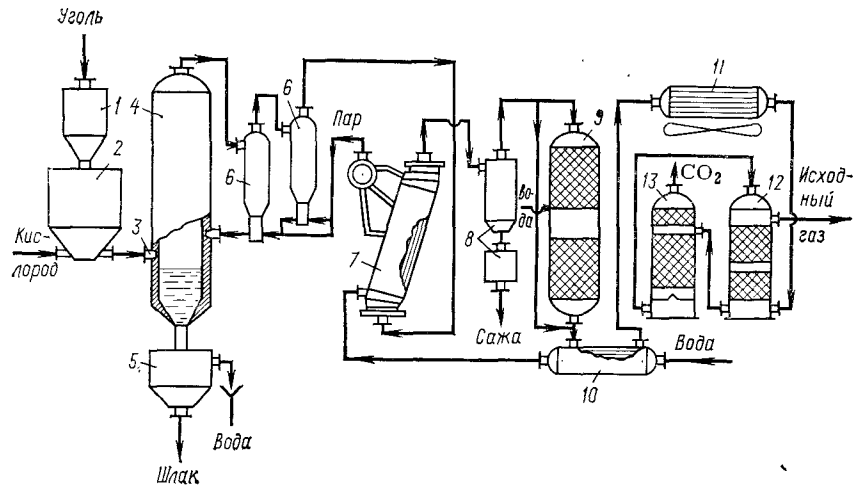


РИС. 1.12. Схема получения исходного газа газификацией угля:
 1 — бункер для топлива; 2 — аппарат для сушки угля; 3 — форсунка; 4 — газогенератор; 5 — сборник; 6 — циклоны; 7 — котел-утилизатор; 8 — скруббер; 9 — реактор; 10 — теплообменник; 11 — холодильник; 12 — абсорбер; 13 — регенератор.

Газификация твердого топлива [7, 27, 28] проводится в псевдооживленном слое под давлением до 4 МПа и при температуре 1100—1550 °С в основном с удалением золы в расплавленном состоянии (рис. 1.12). Практически схемы газификации жидких и твердых топлив аналогичны. Уголь или другое твердое топливо (фракция 1—10 мм) через бункер 1 и аппарат 2 подается в газогенератор 4. Подача топлива осуществляется кислородом через форсунку 3 или в виде водной суспензии насосом [27]. Температура парокислородной смеси, подаваемой в газогенератор, составляет 500—600 °С. Для размягчения золы (шлака) используется известь в количестве 3,5—4,5% от перерабатываемого угля. Общее давление в газогенераторе не превышает ≈ 4 МПа. Генератор представляет собой одношахтную установку, условно разделенную на две зоны. В нижней части его располагается зона сгорания и ванна с плавленной золой. Около 90% топлива газифицируется в этой зоне при температуре 1600 °С. Расплавленная зола выпускается в сборник с водой 5, при этом происходит ее гранулирование [7]. В верхней части аппарата протекает процесс догорания топлива.

Генераторный газ очищается от твердых частиц в циклонах 6 и направляется для использования тепла в котел-утилизатор 7. Тонкая очистка газа от пыли осуществляется в скрубберах 8.

Для получения газа необходимого состава в реакторе 9 проводится паровая конверсия оксида углерода, а в абсорбере 12

очистка от диоксида углерода раствором моноэтаноламина. Газ после абсорбера 12 поступает в отделение синтеза метанола. Раствор моноэтаноламина регенерируется в аппарате 13.

ОСНОВНАЯ АППАРАТУРА ОТДЕЛЕНИЯ ПОДГОТОВКИ ИСХОДНОГО ГАЗА

Основное оборудование отделения подготовки исходного газа для производства метанола аналогично аппаратуре, применяемой при получении аммиака и водорода из углеводородного сырья [10—13, 15].

При получении исходного газа автотермическим методом с применением кислорода особое внимание обращают на узел приготовления парогазокислородной смеси, так как смесь взрывоопасна. На практике для смешения компонентов получили распространение вертикальные и горизонтальные смесители трубчатого типа. Такие смесители (рис. 1.13) монтируют на крышке горловины конвертора; смесительная камера и диффузор находятся внутри корпуса аппарата, что обеспечивает безопасную эксплуатацию оборудования. Эти смесители применяют при конверсии метана под низким и высоким давлениями. Конверсия метана при повышенном давлении сопровождается высокими скоростями реакции взаимодействия газа с кислородом,

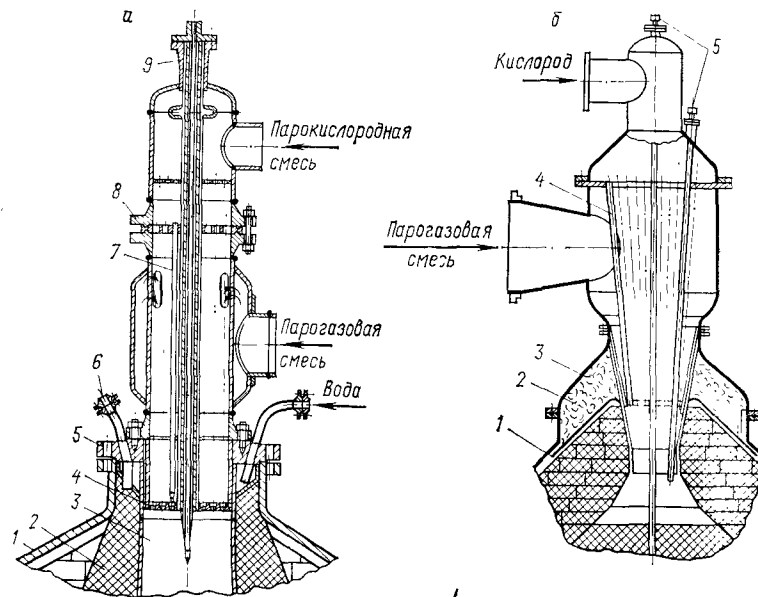


РИС. 1.13. Вертикальные смесители:

а) 1 — корпус конвертора; 2 — катализатор; 3 — диффузор; 4 — смесительная доска; 5 — крышка конвертора; 6 — люк для догрузки катализатора; 7 — кислородные трубки; 8 — распределительная доска; 9 — терпары; б) 1 — корпус конвертора; 2 — диффузор; 3 — смесительная доска; 4 — распределительные трубки; 5 — терпары.

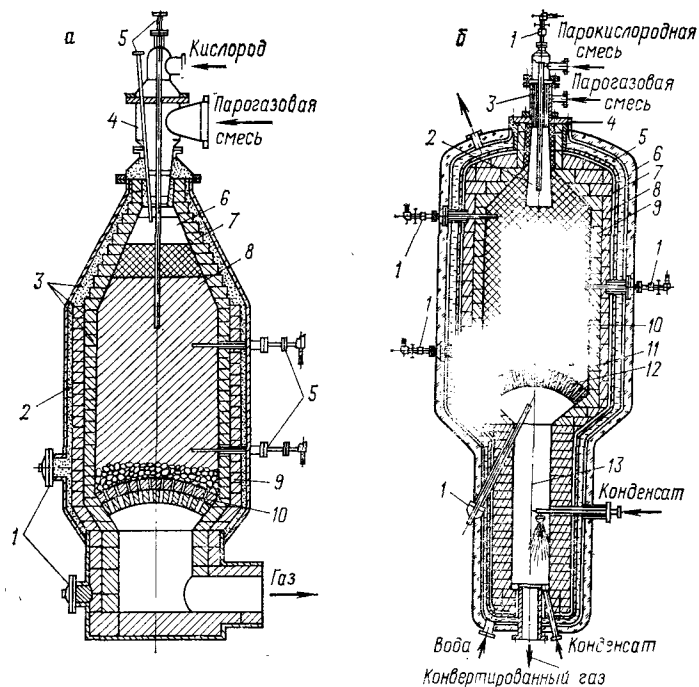


РИС. 1.14. Конверторы метана при низком (а) и повышенном (б) давлениях [11]:

а) 1 — монтажные люки; 2 — корпус конвертора; 3 — теплоизоляция; 4 — смеситель; 5 — термопары; 6 — свободное пространство над катализатором; 7 — катализатор крупнотрубчатый на магнетите; 8 — катализатор ГИАП-3-6Н; 9 — высокоглиноземистый огнеупор; 10 — перфорированный свод; б) 1 — термопары; 2 — диффузор; 3 — смеситель; 4 — крышка; 5 — водяная рубашка; 6 — корпус; 7 — шамотная крошка; 8 — легковесный шамот; 9, 11 — высокоглиноземистый кирпич; 10 — катализатор; 12 — перфорированный свод; 13 — увлажнитель.

низкой температурой начала реакции, т. е. расширяются пределы взрываемости смеси. По этой причине для конверсии метана под давлением 1,5 МПа и более применяют смесители только вертикального типа (рис. 1.13, а). Во избежание воспламенения газокислородной смеси скорость потока в смесителе превышает скорость распространения пламени и в кольцевом пространстве смесителя достигает 25 м/с; при выходе из диффузора скорость газа снижается примерно до 4 м/с.

Конвертор метана, работающий при низком давлении (шахтный конвертор), представляет собой цилиндрический аппарат, изготовленный из углеродистой стали (рис. 14, а). Изнутри аппарат футерован огнеупорным материалом. В верхней конической части аппарата закреплен смеситель. Температура в конверторе обычно поддерживается в пределах 880—950 °С. Шахтные конверторы метана используют в схемах получения газа под атмосферным и повышенным давлениями при автотермическом способе конверсии природного газа. В схемах с двухсту-

пенчатой конверсией метана шахтный конвертор устанавливают во второй ступени.

При конверсии метана под давлением до 2 МПа применяют конверторы, конструкция которых приведена на рис. 14, б. Это вертикальный стальной сварной аппарат. Внутренняя поверхность реактора футерована теплоизоляционным и огнеупорным материалом. Для охлаждения стенок аппарат снабжен паровой рубашкой. Катализатор располагается на сферическом своде. Режим работы конвертора контролируется термопарами, установленными в слое катализатора и в диффузоре смесителя, а работа котла-утилизатора — термопарами под сводом конвертора и на выходе газа из котла. В зависимости от производительности отделения конверсии в промышленности используют конверторы разных диаметров. Например, при диаметре 2 м производительность конвертора составляет 4,5—5,0 тыс. м³/ч природного газа, а при 3 м — более 12 тыс. м³/ч.

Процесс конверсии природного газа в трубчатых печах проводят при атмосферном или повышенном давлении (рис. 1.15). Основной конструктивной особенностью трубчатой печи явля-

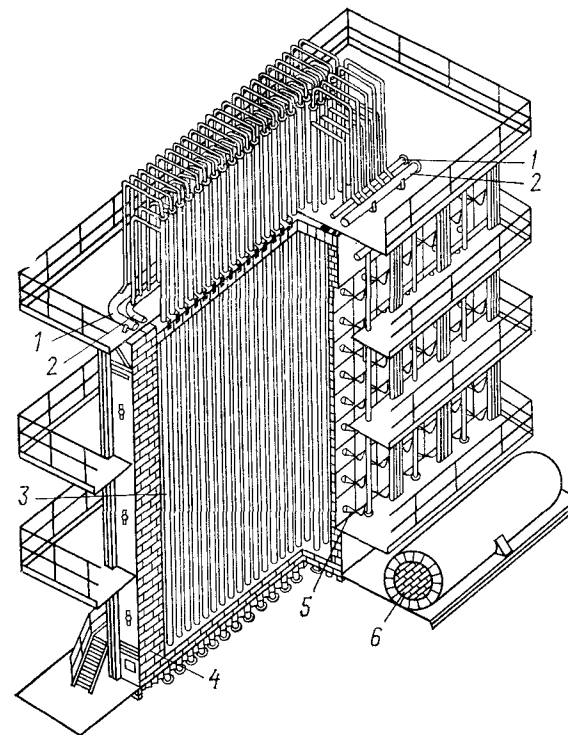


РИС. 1.15. Трубчатая печь:

1, 2 — коллекторы конвертированного и исходного газов; 3 — реакционная труба; 4 — футеровка; 5 — горелка; 6 — дымоход.

ется большое число (от десятков до нескольких сотен) реакционных труб — трубчатых реакторов. Трубы заполнены катализатором и объединены коллектором на входе парогазовой смеси и на выходе конвертированного газа.

При получении исходного газа рабочая температура стенок реакционных труб составляет 900—980 °С. В процессе паровой конверсии природного газа при низком давлении с дозированием CO_2 применяют катаные трубы из стали X23H18 или X25H20C2.

Поскольку паровая с дозированием CO_2 (бескислородная) конверсия метана — процесс эндотермический, необходимое для проведения реакции тепло поддерживают за счет обогрева реакционной зоны (труб с катализатором) топочным газом. Последний сжигают в беспламенных панельных горелках, расположенных на продольной стене печи.

Горелка представляет собой часть излучающей стены топки. Каждая горелка снабжена инжектором для инжектирования воздуха природным газом и смешения обоих потоков. Горелки устанавливают рядами по высоте боковых стен топочных камер, так что они образуют сплошные излучающие поверхности. С помощью горизонтальных коллекторов, связывающих горелки камеры, можно регулировать подвод тепла и по высоте реакционных труб. Описанные горелки обеспечивают постоянство соотношения газа и воздуха при изменении их расходов в широком диапазоне.

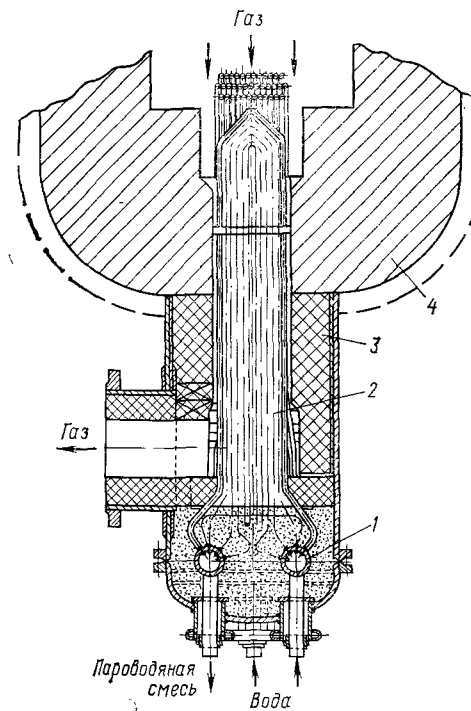
Температура дымовых газов, покидающих топочное пространство печи, на 80—200 °С выше температуры поверхности реакционных труб и колеблется в пределах 900—1100 °С. За топочной камерой размещают конвекционную камеру, в которой располагают рекуперативную аппаратуру — парогенераторы котлов-утилизаторов, подогреватели природного газа, парогазовой смеси, водяного пара и др.

С целью снижения расхода технологического пара в промышленности природный газ насыщают парами воды в сатурационной башне. Сатурационные циклы используют в схемах конверсии под атмосферным или повышенным давлением. Вода нагревается предварительно в водонагревательном теплообменнике. Сатурационная башня — вертикальный сварной аппарат, изготовленный из углеродистой стали и заполненный насадкой из колец Рашига (металлические, керамические) или деревянной хордовой насадкой. В нижней части аппарата размещается газораспределитель для равномерного распределения газа по сечению, а в верхней — распылитель горячей воды. Для уменьшения уноса капель влаги из сатурационной башни сверху устанавливается теплообменник.

Для нагрева природного газа, поступающего в конвертор, применяют теплообменники — кожухотрубные аппараты. В межтрубное пространство теплообменника поступает пар и природный газ, а по трубкам движется горячий конвертированный газ. Важным конструктивным элементом теплообменника является компенсатор. В теплообменниках низкого давления он

РИС. 1.16. Котел-утилизатор:

1 — коллектор; 2 — испарительная поверхность; 3 — футеровка; 4 — конвертор.



вмонтирован в корпус теплообменника, а при конверсии под давлением до 2 МПа применяют теплообменник с плавающей верхней трубной доской. Теплообменники изготавливают из нержавеющей стали, а корпус теплообменника — из углеродистой.

Тепло конвертированного газа используется для получения водяного пара, который применяют для привода компрессоров. Конструкции котлов-утилизаторов различны. Например, в схемах под низким давлением для получения водяного насыщенного пара давлением до 0,5 МПа и температуре до 150 °С применяют котлы-утилизаторы обычной конструкции [11]. При получении исходного газа при среднем давлении, особенно при высокотемпературной конверсии метана, применяют котлы-утилизаторы, которые устанавливаются в конверторе (рис. 1.16) [11]. При этом получается пар давлением 2,35—2,55 МПа.

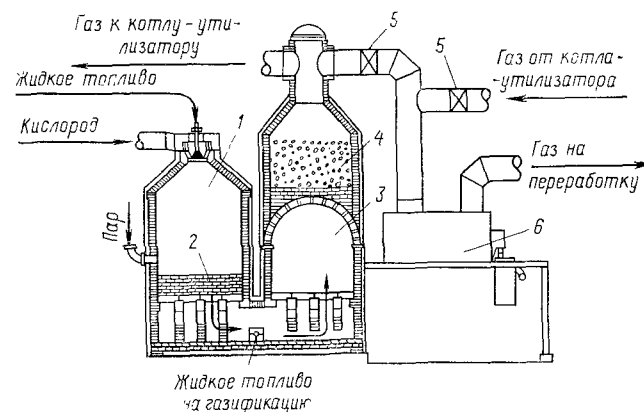


РИС. 1.17. Схема газогенератора для газификации жидкого топлива [15]:

1 — камера сжигания; 2 — огнеупорная насадка; 3 — камера газификации; 4 — катализатор; 5 — клапаны-отсекатели; 6 — гидравлический затвор.

Основным аппаратом при газификации жидких и твердых топлив является газогенератор. Для газификации жидкого топлива используется газогенератор, схема которого показана на рис. 1.17. При сгорании жидкого топлива в камере сжигания 1 температура повышается до 1500 °С. В камере газификации 3 происходит газификация мазута и окончательная газификация топлива, и конверсия образовавшегося метана осуществляется на катализаторе 4. Тепло газогенераторного газа используется для получения технологического пара.

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПОЛУЧЕНИЯ ИСХОДНОГО ГАЗА РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ

Технико-экономические показатели производства определяют применимость того или иного процесса в промышленности. С целью определения наиболее экономичной схемы подготовки исходного газа были рассчитаны технико-экономические показатели следующих производств (порядковый номер соответствует вариантам схем):

1) высокотемпературная конверсия метана под давлением 4 МПа;

2) паровая конверсия в трубчатой печи под давлением 1,8 МПа;

3) паровая конверсия в трубчатой печи под давлением 1,8 МПа с дозированием диоксида углерода в конвертированный газ (при этом рассмотрено использование диоксида углерода, отходящего из других производств и специально выделенного из дымовых газов);

4) двухступенчатая конверсия природного газа, предусматривающая паровую конверсию в трубчатой печи под давлением 2,5 МПа с кислородной доконверсией остаточного метана (с дозированием CO_2) в шахтном реакторе.

Для проведения анализа были приняты теплоэнергетические схемы, используемые в производстве метанола, с утилизацией тепла отходящих потоков для получения пара высоких параметров. Энергия пара расходуется для привода основного компрессорного оборудования, что обеспечивает минимальное потребление электрической энергии.

Схемы отделения синтеза метанола приняты однотипными, а мощность по выпуску метанола-ректификата определялась производительностью отделения подготовки газа. Поскольку получаемый исходный газ различен по составу, так же как различны и мощности производств (лимитируемые отделением подготовки газа), то расчет проводили на конечный продукт — метанол-ректификат.

Капитальные вложения на строительство основного производства по разным схемам весьма отличны друг от друга. Наименьшие капитальные вложения в схеме с высокотемпературной

Таблица 1.11. Основные технико-экономические показатели производства метанола с использованием разных схем получения исходного газа

Показатели	Высокотемпературная конверсия	Паровая конверсия в трубчатой печи	Паровая конверсия в трубчатой печи с дозированием CO_2^*	Двухступенчатая конверсия*
Себестоимость 1 т метанола, %				
сырье и материалы	45,4	39,4	41,4(50,8)	41,8(45,2)
в том числе природный газ	28,3	34,0	30,0	33,2
энергетические затраты	5,8	4,7	5,4	6,0
амортизация оборудования, зданий и сооружений	22,4	29,2	22,9	23,7
расходы на содержание и эксплуатацию оборудования	18,8	19,1	14,2	17,9
заработная плата основных рабочих	0,6	0,6	0,5	0,6
цеховые расходы	0,9	0,9	0,7	1,0
общезаводские и внепроизводственные расходы	6,1	6,1	5,5	5,6
Мощность производства тыс. т в год	400	390	480	420
%	100,0	97,5	120,0	105,0
Капитальные вложения, %	100,0	107,4	113,3(128,1)	117,0(122,5)
Удельные капитальные вложения, %	100,0	110,1	94,4(106,7)	111,5(116,6)
в том числе на отделение подготовки газа	39,5	39,5	39,0(45,9)	44,5(46,6)
Полная себестоимость, %	100,0	100,8	92,5(110,2)	102,0(108,2)
Приведенные затраты, %	100,0	103,4	93,1(109,2)	104,6(110,4)

* Цифры без скобок — данные при использовании CO_2 из производства (например, аммиака), в скобках — с установкой получения CO_2 из дымовых газов.

конверсией метана и наибольшие — при двухступенчатой конверсии. Капитальные вложения в строительство только отделения подготовки газа для всех схем составляют 39—47%, остальные 53—61% приходятся на строительство других отделений.

Себестоимость готовой продукции в разных схемах различается существенно (табл. 1.11). Особенно резкое увеличение себестоимости происходит при дозировании диоксида углерода, полученного на специальной установке. Так, при использовании диоксида углерода, отходящего из других производств, себестоимость метанола-ректификата на 6,2—17,7% ниже себестоимости полученного на специальной установке.

Основные технико-экономические показатели процессов приведены в табл. 1.11. Мощность производств почти одинакова, однако удельные капитальные вложения существенно отличаются в разных схемах получения исходного газа. Как видно, минимальные удельные капитальные вложения в отделении подготовки газа имеют место при конверсии природного газа в трубчатых печах с использованием CO_2 из других производств, например аммиака. В остальных схемах капитальные вложения больше.

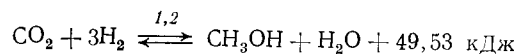
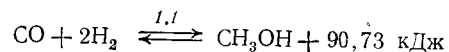
Основными технико-экономическими показателями для сравнения схем являются приведенные затраты. И, как видно из данных таблицы, газ для синтеза метанола предпочтительно получать высокотемпературной конверсией природного газа. При комбинировании производства метанола с другими производствами (в случае наличия отходящего диоксида углерода) можно использовать схему получения исходного газа в трубчатых печах с дозированием диоксида углерода.

ГЛАВА 2

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

ТЕРМОДИНАМИКА СИНТЕЗА

Основные реакции образования метанола — взаимодействие оксида и диоксида углерода с водородом (реакции 1.1 и 1.2) — реакции обратимые и экзотермичные:



Тепловой эффект реакции взаимодействия оксида углерода и водорода (90,73 кДж) незначительно возрастает с повышением температуры и давления [8]. Кроме этих реакций, при синтезе метанола протекает и эндотермическая обратимая реакция взаимодействия диоксида углерода и водорода — реакция 1.7 ($Q = 41,2$ кДж).

Экспериментальное определение константы равновесия реакции взаимодействия оксида углерода и водорода, изучавшейся многочисленными исследователями, приводило к значительным погрешностям и противоречиям. Это объясняется тем, что при атмосферном давлении равновесные концентрации метанола в газе весьма малы, и определение его ввиду несовершенства методик приводило к ошибкам при расчете констант равновесия. С повышением давления равновесные концентрации метанола увеличиваются, однако при этом возрастает интенсивность протекания побочных реакций с участием исходных и промежуточных компонентов. Последнее не позволяло получить корректные результаты при определении константы равновесия.

Для расчета констант равновесия взаимодействия оксида углерода и водорода по реакции 1.1 предложен ряд уравнений: уравнение Фроста

$$\lg K_p = 3925/T - 9,84 \lg T + 0,00347T + 14,8 \quad (2.1)$$

уравнение Темкина — Чередниченко

$$\lg K_p = 3971/T - 7,492 \lg T + 0,00177T - 0,311 \cdot 10^{-7}T^2 + 9,218 \quad (2.2)$$

При выводе уравнения 2.2 впервые было учтено, что пары метанола ассоциированы.

На основании измерений сжимаемости системы « H_2 — CO — CH_3OH » рассчитаны летучести компонентов и определены равновесные концентрации метанола [29]. Показано, что уравнение состояния Кричевского — Казарновского удовлетворительно описывает экспериментальные данные p — V — T системы « H_2 — CO — CH_3OH » и имеет вид:

$$P_0 = p_{\text{CO}}N_{\text{CO}} + p_{\text{H}_2}N_{\text{H}_2} + p_{\text{CH}_3\text{OH}}N_{\text{CH}_3\text{OH}} + 0,741N_{\text{H}_2}N_{\text{CO}}(p_{\text{CO}} - p_{\text{H}_2}) + \\ + (0,00155t - 0,218)N_{\text{CO}}N_{\text{CH}_3\text{OH}}(p_{\text{CO}} - p_{\text{CH}_3\text{OH}}) + \\ + (0,00183t + 0,106)N_{\text{H}_2}N_{\text{CH}_3\text{OH}}(p_{\text{H}_2} - p_{\text{CH}_3\text{OH}}) \quad (2.3)$$

где P_0 и p_{CO} , p_{H_2} , $p_{\text{CH}_3\text{OH}}$ — общее и парциальные давления компонентов, МПа; N_{CO} , N_{H_2} , $N_{\text{CH}_3\text{OH}}$ — мольные доли компонентов; t — температура, °С.

С развитием техники эксперимента и инструментальных методов анализа стало возможным экспериментальное определение константы равновесия. Например, константа равновесия реакции 1.1 определена на проточно-циркуляционной установке при атмосферном давлении на катализаторе СМ-1 [30]. Полученные значения удовлетворительно совпадают с расчетными, вычисленными из термодинамического уравнения с учетом теплового эффекта ассоциации молекул метанола в состоянии насыщенного пара:

$$\lg K_p = 3748,7/T - 9,2833 \lg T + 3,1475 \cdot 10^{-3}T - \\ - 4,2613 \cdot 10^{-7}T^2 + 13,8144 \quad (2.4)$$

где T — температура, К.

Для расчета констант равновесия реакций 1.2 и 1.7 предложены соответственно уравнения 2.5 и 2.6:

$$\lg K_p = 1581,7/T - 8,7639 \lg T + 2,1105 \cdot 10^{-3}T - \\ - 1,9303 \cdot 10^{-7}T^2 + 15,0921 \quad (2.5)$$

$$\lg K_p = 2167/T + 0,5194 \lg T - 1,037 \cdot 10^{-3}T + 2,331 \cdot 10^{-7}T^2 + 1,2777 \quad (2.6)$$

Изменение констант равновесия реакций 1.1, 1.2 и 1.7 в зависимости от температуры при атмосферном давлении приведено ниже [30]:

Реакция	200 °С	250 °С	300 °С	350 °С	400 °С	450 °С
Реакция 1.1	$1,99 \cdot 10^{-2}$	$1,87 \cdot 10^{-3}$	$2,59 \cdot 10^{-4}$	$4,82 \cdot 10^{-5}$	$1,13 \cdot 10^{-5}$	$3,22 \cdot 10^{-6}$
Реакция 1.2	$8,85 \cdot 10^{-5}$	$2,19 \cdot 10^{-5}$	$6,67 \cdot 10^{-6}$	$2,39 \cdot 10^{-6}$	$9,77 \cdot 10^{-7}$	$4,38 \cdot 10^{-7}$
Реакция 1.7	$4,45 \cdot 10^{-3}$	$1,17 \cdot 10^{-2}$	$2,58 \cdot 10^{-2}$	$4,96 \cdot 10^{-2}$	$8,65 \cdot 10^{-2}$	$1,36 \cdot 10^{-1}$

Таблица 2.1. Константа равновесия реакции 1.1 при различных давлениях и температурах

Давление, МПа	$K_{\gamma} \cdot 10^2$	$K_p \cdot 10^2$	$K_{\gamma} \cdot 10^2$	$K_p \cdot 10^4$	$K_{\gamma} \cdot 10^2$	$K_p \cdot 10^5$
	при 200 °С		при 300 °С		при 400 °С	
9,8	45,3	4,21	67,6	3,58	78,2	1,38
19,6	29,3	6,53	48,6	4,97	62,5	1,73
29,4	17,7	10,80	33,8	7,15	50,2	2,08
39,2	13,0	14,67	25,2	9,60	40,0	2,69
49,0	9,7	19,60	20,2	11,98	33,6	3,21
58,8	7,8	24,35	16,5	14,65	28,5	3,78
68,6	6,4	29,80	13,8	17,54	25,1	4,29
78,4	5,2	36,85	12,5	19,35	22,3	4,83
88,3	—	—	11,6	22,00	19,8	5,45
98,1	—	—	9,8	24,6	17,8	6,05

Константы равновесия реакции 1.1, вычисленные по уравнению 2.4, в интервале температур 50—1650 °С практически совпадают с константами равновесия, полученными по данным работы [31]. С повышением давления свойства реальных газов существенно отличаются от идеальных. Поэтому для вычисления констант равновесия при повышенных давлениях применяют метод приведенных состояний [32].

Предложена также методика расчета летучести компонентов смеси «Н₂—СО—СН₃ОН» при разных соотношениях Н₂:СО (4, 2, 1 и 0,5) [33]. Рассчитанные значения летучести удовлетворительно совпадают с данными, полученными по уравнению Гиллеспа — Лерберга. Константы равновесия реакции 1.1 взаимодействия оксида углерода и водорода в зависимости от давления и температуры приведены в табл. 2.1 [31].

В промышленных условиях синтез метанола протекает в присутствии инертных компонентов (метан, азот, аргон) и диоксида углерода. Инертные компоненты через парциальные давления, а диоксид углерода через реакцию 1.7 влияют на равновесный выход метанола, поэтому в термодинамических расчетах необходимо учитывать изменение их концентраций.

При расчете следует исходить из условий, при которых исключалась бы конденсация продуктов реакций 1.1 и 1.7. Выведена зависимость концентрации насыщенных паров метанола от температуры и давления [34]:

$$\lg C_{\text{СН}_3\text{ОН}} = 6,542 - 1874,1/T - \lg P_0 \quad (2.7)$$

где $C_{\text{СН}_3\text{ОН}}$ — концентрация паров метанола в газе, % (об.); P_0 — общее давление в системе, МПа; T — температура, К.

Если равновесная концентрация метанола получается больше рассчитанной по уравнению 2.7, то возможна конденсация паров метанола. Парциальное давление паров воды не учитывалось вследствие значительно меньшей концентрации их по сравнению с концентрацией метанола.

Методика расчета равновесных составов газовых смесей по реакциям 1.1 и 1.7 заключается в следующем. Вводим для компонентов газовой смеси обозначения:

Компоненты газовой смеси	СО ₂	Н ₂	СО	(СН ₄ +Н ₂ +Аг)	СН ₃ ОН	Н ₂ О
Исходная смесь, мол. доли	a	b	1	i	0	0
Равновесная смесь, мол. доли	$(a-y)$	$(b-2x-y)$	$(1-x+y)$	i	x	y

При подстановке равновесных концентраций компонентов в уравнения констант равновесия реакций получаем: для реакции 1.1

$$K_p = \frac{p_{\text{СН}_3\text{ОН}}}{p_{\text{СО}} \cdot p_{\text{Н}_2}^2} = \frac{x \cdot (a+1+b-2x+i)^2}{(1-x+y)(b-2x-y)^2 P_0^2} \quad (2.9)$$

для реакции 1.7

$$K_p = \frac{p_{\text{СО}} \cdot p_{\text{Н}_2\text{О}}}{p_{\text{СО}_2} \cdot p_{\text{Н}_2}} = \frac{(1-x+y) \cdot y}{(a-y)(b-2x-y)} \quad (2.10)$$

где P_0 — давление в системе до начала реакции, МПа; p — парциальные давления компонентов, МПа.

Степень превращения (в % отн.) оксида углерода вычисляем по уравнению

$$\alpha = \frac{1 - (1-x+y)}{1} \cdot 100 = (x-y) \cdot 100 \quad (2.11)$$

а диоксида углерода по уравнению

$$\beta = \frac{a - (a-y)}{a} \cdot 100 = \frac{y}{a} \cdot 100 \quad (2.12)$$

Численные значения констант равновесия реакций 1.1 и 1.7 определяем из зависимости:

$$K_p = K_f / K_{\gamma}$$

где K_f — константа равновесия в смеси реальных газов, не зависящая от давления; K_{γ} — константа, вычисленная через коэффициенты активности.

Ввиду отсутствия в настоящее время методики расчета летучести компонентов в сложных газовых смесях, близких по составу к промышленным, летучести компонентов определяют обычно по графикам и таблицам Ньютона [32]. Расчет K_f для реакций 1.1 и 1.7 выполняют с использованием методов статистической механики и спектроскопических данных [35].

Имеющиеся в литературе данные по равновесию реакций синтеза метанола выполнены для условий, отвечающих промышленному процессу на цинк-хромовом [36] и медьсодержащих низкотемпературных [34, 37] катализаторах. Исследовано влияние состава газа, температуры и давления на равновесный выход метанола и воды.

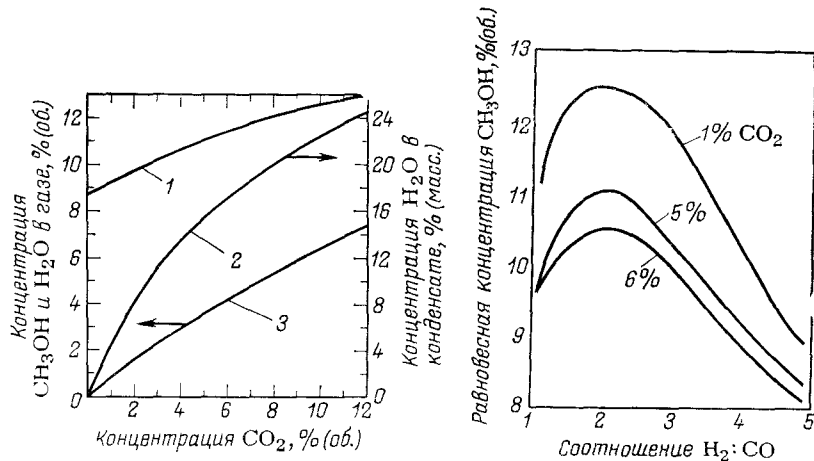


РИС. 2.1. Зависимость равновесной концентрации метанола (1) и воды (2, 3) от концентрации диоксида углерода.

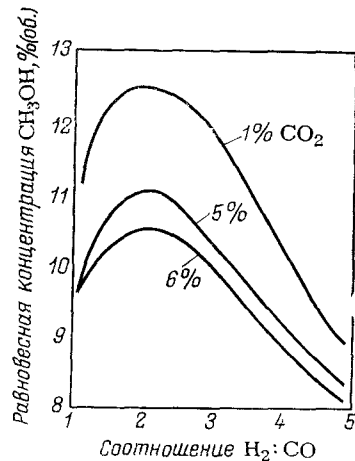


РИС. 2.2. Зависимость равновесной концентрации метанола от соотношения $H_2 : CO$ и концентрации CO_2 в газе при 24% (об.) инертных компонентов [37].

Влияние состава газа. При соотношении $H_2 : CO$ выше стехиометрического с ростом концентрации диоксида углерода в исходном газе (за счет изменения концентрации инертных компонентов при $H_2 : CO = const$) равновесная концентрация метанола и воды повышается (рис. 2.1; давление 29,4 МПа, температура 380 °С, соотношение $H_2 : CO = 7$). При стехиометрическом соотношении $H_2 : CO$ с ростом концентрации диоксида углерода значение функционала становится меньше двух, что сопровождается снижением равновесного выхода метанола [34]. С повышением давления синтеза при постоянной температуре и увеличении концентрации диоксида углерода в газе равновесные выходы метанола и воды растут более интенсивно [34, 37].

При увеличении соотношения $H_2 : CO$ концентрация метанола в равновесной газовой смеси проходит через максимум (рис. 2.2; давление 4,9 МПа, температура 260 °С). Наибольшая концентрация метанола соответствует стехиометрическому соотношению $H_2 : CO$ в исходном газе. С повышением соотношения $H_2 : CO$ степени превращения оксида и диоксида углерода возрастают, причем для последнего более интенсивно (табл. 2.2 и 2.3).

Концентрация диоксида углерода в равновесной смеси также, как и концентрация метанола, проходит через максимум (см. табл. 2.3). При снижении соотношения $H_2 : CO$ степень превращения оксидов углерода в метанол уменьшается, а степень превращения водорода увеличивается.

Таблица 2.2. Равновесный состав газовой смеси при разном соотношении $H_2 : CO$

Условия процесса: температура 380 °С, давление 29,4 МПа, содержание в исходном газе $CO_2 - 1,25\%$ (об.), $(CH_4 + N_2) - 13,95\%$ (об.)

Соотношение $H_2 : CO$	Содержание в равновесной смеси, % (об.)						Жидкая фаза после конденсации, % (масс.)		Степень превращения, % (отн.)	
	CO_2	CO	H_2	H_2O	CH_4OIP	$CH_4 + N_2$	$[CH_3OH]$	$[H_2O]$	CO	CO_2
									CO	CO_2
2	1,35	21,09	41,22	0,33	17,25	18,76	98,94	1,06	44,50	19,50
4	0,87	8,57	58,24	0,73	13,79	17,80	97,11	2,89	60,39	45,71
6	0,58	5,12	66,06	0,93	10,46	16,85	95,24	4,76	65,05	61,53
8	0,43	3,65	70,23	1,03	8,38	16,28	93,51	6,49	66,85	70,52
10	0,34	2,83	72,80	1,08	7,05	15,90	92,04	7,96	67,80	76,15
12	0,28	2,39	74,47	1,12	6,09	15,65	90,54	9,46	67,97	79,66
14	0,24	2,01	75,75	1,14	5,40	15,46	89,38	10,62	67,97	82,39

Таблица 2.3. Равновесный состав газовой смеси при разном соотношении $H_2 : CO$

Условия процесса: температура 260 °С, давление 29,4 МПа, содержание в исходном газе $CO_2 - 6\%$ (об.), $CH_4 + N_2 - 30\%$ (об.)

Содержание в исходной смеси, % (об.)		Соотношение компонентов		Содержание в равновесной смеси, % (об.)						Степень превращения в метанол, % (отн.)		
CO	H_2	$H_2 : CO$	f	CO_2	CO	H_2	H_2O	CH_3OH	$CH_4 + N_2$	CO	CO_2	H_2
5,3	58,7	11,1	4,66	1,07	0,20	41,52	6,48	12,95	37,78	97,00	85,8	35,0
10,0	54,0	5,4	3,00	2,88	0,51	31,58	5,35	18,56	41,12	96,3	65,0	50,1
12,5	51,5	4,1	2,12	4,32	0,81	26,67	4,23	21,23	42,74	95,5	49,5	57,9
16,0	48,0	3,0	1,90	6,58	1,66	20,06	2,37	24,58	44,75	93,0	26,5	68,7
18,0	46,0	2,6	1,67	7,73	2,66	16,32	1,41	26,17	45,71	90,3	15,5	74,7
20,0	44,0	2,2	1,46	8,52	4,45	12,87	0,73	27,14	46,29	85,6	8,0	79,9
21,3	42,7	2,0	1,34	8,80	6,17	10,95	0,47	27,26	46,35	81,3	5,0	82,6
22,0	42,0	1,9	1,29	8,88	7,17	10,13	0,37	27,15	46,30	78,9	4,1	83,7
26,0	38,0	1,5	1,0	8,87	14,15	6,92	0,13	24,92	44,97	63,7	1,4	87,5
32,0	32,0	1,0	0,68	8,36	24,83	4,68	0,05	20,06	42,02	44,6	0,5	89,5
42,0	22,0	0,5	0,33	7,45	40,06	2,88	0,02	12,25	37,34	23,4	0,2	89,5

Авторы работы [38] провели расчеты равновесных концентраций метанола в зависимости от состава газовых смесей $CO - CO_2 - H_2 - (N_2 + CH_4 + Ar)$ и температуры при давлении 4,9 МПа. При сопоставимых начальных условиях с увеличением концентрации инертных компонентов равновесная концентрация метанола снижается (рис. 2.3). С увеличением же концентрации диоксида углерода в исходном газе максимум концентраций

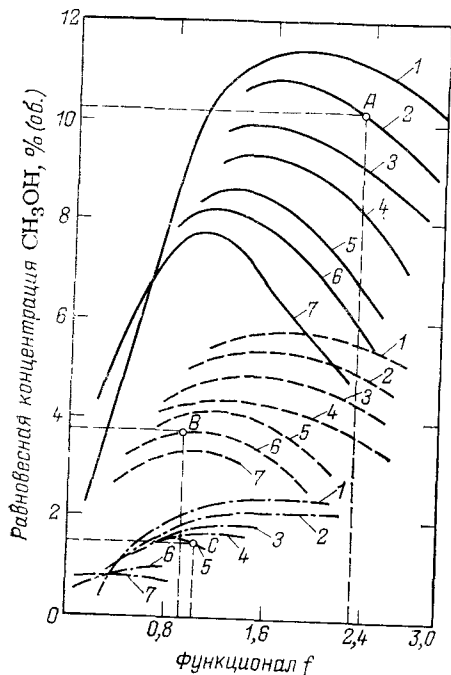


РИС. 2.3. Зависимость равновесной концентрации метанола (4,9 МПа, 280 °С) от функционала f , концентрации диоксида углерода и инертных компонентов:

1—7 — концентрация CO_2 соответственно 2, 4, 6, 8, 10, 12 и 14% (об.); концентрация инертных компонентов 10% (---), 20% (— — —) и 40% (— · — · —).

метанола смещается в сторону низких значений функционала. Максимум на всех кривых соответствует соотношению $\text{H}_2 : \text{CO} = 2 : 1$, что совпадает с данными работы [37].

При повышении содержания инертных компонентов в исходном газе равновесная концентрация метанола снижается как при давлении 4,9 МПа [34], так и при давлении 29,4 МПа [37] (табл. 2.4). Снижение концентрации метанола в равновесной смеси обус-

ловлено тем, что с повышением концентрации инертных компонентов уменьшаются парциальные давления основных реагирующих компонентов и, соответственно, их летучести. При указанных условиях равновесная концентрация метанола снижается значительно интенсивнее равновесной концентрации воды: при увеличении концентрации инертных компонентов в 4 раза равновесные концентрации метанола и воды снижаются соответственно в 2,3 и 1,1 раза, а при увеличении содержания $(\text{CH}_4 + \text{N}_2)$ в 10 раз — в 2,8 и 1,5 раза (см. табл. 2.4).

Влияние температуры. Исследовано влияние температуры на изменение равновесного состава газа в интервале 180—400 °С при различных давлениях — 4,9, 9,8 и 29,4 МПа (табл. 2.5—2.7).

При давлении 4,9 МПа с ростом температуры от 180 до 300 °С равновесная концентрация метанола снижается примерно в 7 раз и наиболее резко при температуре выше 240 °С. В связи с эндотермическим эффектом восстановления диоксида углерода и экзотермическим эффектом реакции синтеза метанола равновесный выход воды при указанных температурах проходит через минимум, а диоксида углерода, напротив, — через максимум (см. табл. 2.5).

С повышением температуры при 29,4 МПа равновесная концентрация метанола снижается, причем наиболее резко при температурах выше 340 °С (см. табл. 2.6). Соответственно при этом снижается и степень превращения оксидов углерода в метанол и воду.

Таблица 2.4. Равновесный состав газовой смеси при температуре 260 °С и разной концентрации инертных компонентов [37]

Содержание в исходной смеси*, % (об.)			Содержание в равновесной смеси, % (об.)					Степень превращения в метанол, % (отн.)		
CO	H ₂	CH ₄ +N ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄ +N ₂	H ₂ O	CH ₃ OH	CO+CO ₂	H ₂
Давление 4,9 МПа, соотношение $(\text{H}_2 - \text{CO}_2) : (\text{CO} + \text{CO}_2) = 3$										
15,5	70,5	8,0	6,73	7,17	61,77	10,13	0,87	13,33	48,9	30,8
13,5	64,5	16,0	6,44	6,72	56,32	19,33	0,80	10,39	44,2	27,7
12,5	61,5	20,0	6,31	6,46	53,72	23,64	0,78	9,09	41,6	26,1
11,5	58,5	24,0	6,18	6,18	51,18	27,79	0,76	7,90	39,0	24,4
9,5	52,5	32,0	5,95	5,55	46,26	35,71	0,74	5,79	33,6	21,1
Давление 29,4 МПа, соотношение $\text{H}_2 : \text{CO} = 2^{**}$										
30,0	60,0	4,0	12,18	7,92	13,94	8,54	0,64	56,78	87,6	88,6
28,0	56,0	10,0	11,17	7,48	13,19	19,59	0,59	47,98	86,4	87,5
26,0	52,0	16,0	10,33	7,06	12,48	28,99	0,54	40,60	85,0	86,2
23,3	46,7	24,0	9,39	6,58	11,60	39,56	0,50	32,42	83,0	84,2
20,0	40,0	34,0	8,45	5,93	10,52	50,45	0,45	24,20	80,0	81,5
18,0	36,0	40,0	7,99	5,57	9,88	56,06	0,42	20,08	77,9	79,6

* Содержание в газе CO_2 6% (об.).
 ** Здесь дана степень превращения в метанол оксида углерода, а степень превращения диоксида углерода для всех вариантов составляет 5% (отн.).

Таблица 2.5. Равновесный состав газа при давлении 4,9 МПа [37]

Состав исходного газа: CO_2 — 6% (об.), CO — 12% (об.), H_2 — 58% (об.), $\text{CH}_4 + \text{N}_2$ — 24% (об.)

Температура, °С	Содержание в равновесной смеси, % (об.)						Степень превращения в метанол, % (отн.)	
	CO ₂	CO	H ₂	H ₂ O	CH ₃ OH	CH ₄ +N ₂	CO+CO ₂	H ₂
180	5,99	0,35	40,50	2,20	18,22	33,74	74,2	48,8
200	6,56	0,99	42,88	1,40	16,33	31,84	68,4	44,2
220	6,69	2,15	44,95	1,03	14,32	30,86	61,8	39,7
240	6,57	4,19	47,70	0,79	11,32	29,43	51,3	32,9
260	6,26	6,55	50,46	0,72	8,12	27,89	38,8	25,1
280	5,88	8,92	53,09	0,71	4,99	26,41	25,3	16,8
300	5,79	16,43	55,04	0,84	2,60	25,21	14,2	9,6

При давлениях 9,8 и 29,4 МПа в условиях низкотемпературного синтеза с повышением температуры равновесная концентрация метанола снижается соответственно в 54 и 6 раз, а воды, напротив, увеличивается в 5 и 2 раза (см. табл. 2.7). При этих же условиях содержание диоксида углерода в равновесной смеси снижается, а оксида углерода повышается. Степень превращения оксидов углерода и водорода с повышением температуры при давлениях 4,9 и 29,4 МПа снижается.

Таблица 2.6. Равновесный состав газа при давлении 29,4 МПа [36]

Состав исходного газа: CO₂ — 1,25% (об.), CO — 10,6% (об.), H₂ — 74,2% (об.), CH₄ + N₂ — 13,95% (об.)

Температура, °С	Содержание в равновесной смеси, % (об.)						Жидкая фаза после конденсации, % (масс.)		Степень превращения в метанол, % (отн.)	
	CO ₂	CO	H ₂	H ₂ O	CH ₃ OH	CH ₄ +N ₂	[CH ₃ OH]	[H ₂ O]	CO	CO ₂
250	0,04	0,04	64,62	1,60	15,44	18,26	94,49	5,51	99,75	98,00
300	0,16	0,38	65,11	1,46	14,81	18,08	94,76	5,24	97,20	89,80
340	0,36	1,66	66,35	1,21	12,88	17,54	94,98	5,02	87,52	77,00
360	0,44	2,74	67,23	1,10	11,37	17,12	94,86	5,14	78,96	71,50
380	0,50	4,25	68,41	0,99	9,31	16,54	94,36	5,64	66,19	66,61
400	0,52	5,68	69,47	0,92	7,40	16,01	94,48	6,52	53,29	64,00

Таблица 2.7. Равновесный состав газа при различных давлениях и температурах [34]

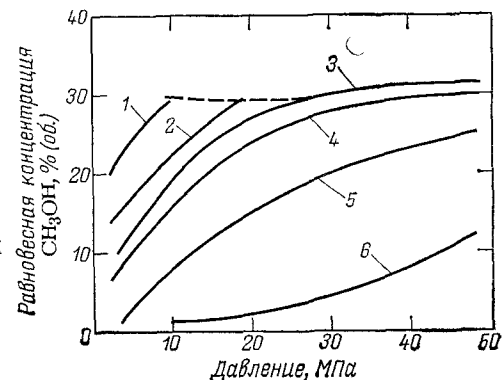
Состав исходного газа: CO₂ — 6% (об.), CO — 20% (об.), H₂ — 44% (об.), CH₄ + N₂ — 30% (об.)

Температура, °С	Содержание в равновесной смеси, % (об.)						Степень превращения в метанол, % (отн.)		
	CO ₂	CO	H ₂	H ₂ O	CH ₃ OH	CH ₄ +N ₂	CO	CO ₂	H ₂
Давление 9,8 МПа									
200	9,10	3,76	13,15	0,18	27,38	46,43	87,8	2,0	80,4
220	8,51	6,63	18,46	0,20	22,62	43,57	77,2	2,3	70,8
240	8,11	8,42	21,64	0,26	19,74	41,83	69,8	3,0	64,4
260	7,51	11,20	22,68	0,31	15,19	39,11	57,0	4,0	53,0
280	6,95	13,75	31,28	0,37	11,03	36,62	43,7	5,1	41,1
300	6,43	16,08	35,41	0,44	7,27	34,37	29,8	6,5	28,8
400	5,07	20,69	42,44	0,99	0,51	30,30	Σ = 1,9		2,3
Давление 29,4 МПа									
240	8,88	2,91	10,15	0,68	29,62	47,76	90,9	7,0	84,6
260	8,52	4,45	12,86	0,73	27,15	46,29	85,6	8,0	80,0
280	8,08	6,32	16,11	0,82	24,17	44,50	78,7	9,2	74,1
300	7,59	8,42	19,76	0,91	20,82	42,50	70,3	10,7	66,8
400	5,16	18,45	37,00	1,43	4,97	32,99	16,1	21,8	20,5

Влияние давления. Повышение давления способствует более глубокой переработке оксидов углерода, особенно CO, что следует непосредственно из стехиометрии реакций 1.1 и 1.7: синтез метанола протекает с уменьшением объема, а восстановление диоксида углерода — без его изменения. При повышении давления от 4,9 до 49,0 МПа в интервале температур 200—400 °С равновесный выход метанола увеличивается (рис. 2.4; состав газа: 6% CO₂, 20% CO, 44% H₂, 30% CH₄+N₂). Причем для низкотемпературного синтеза (200—260 °С) наиболее эффек-

РИС. 2.4. Зависимость равновесной концентрации метанола от давления и температуры:

— — — кривая конденсации метанола; 1—6 — кривые концентрации метанола при температурах 200, 220, 240, 260, 300 и 400 °С соответственно.



тивен диапазон давлений 4,9—19,6 МПа, а для высокотемпературного синтеза (300—400 °С) приемлемые равновесные выходы метанола достигаются в диапазоне 20—40 МПа. При дальнейшем росте давления $P > 20$ МПа (низкотемпературный синтез) и $P > 40$ МПа (высокотемпературный синтез) равновесная концентрация метанола увеличивается незначительно.

Равновесная концентрация воды также, как и метанола, с ростом давления повышается. Причем повышение соотношения H₂:CO в исходном газе при прочих равных условиях способствует значительно большему выходу воды по сравнению с метанолом.

Таким образом, для получения высоких равновесных концентраций метанола и, соответственно, достижения высоких степеней превращения оксидов углерода и водорода предпочтительно поддерживать низкие температуры 200—260 °С, давление в диапазоне 5—30 МПа (низкотемпературный синтез) и в диапазоне 30—40 МПа (высокотемпературный синтез) стехиометрический состав исходного газа H₂:CO=2, а в присутствии диоксида углерода в газе функционал должен отвечать неравенству $1 < f < 2$.

В практических условиях, исходя из применяемого исходного сырья, технологических предпосылок, технико-экономических соображений и требований к качеству метанола параметры процесса синтеза метанола устанавливают для каждого конкретного случая. Причем то, что обосновано с точки зрения термодинамики процесса, может оказаться неприемлемым для практики. Поэтому при выборе оптимальных параметров процесса необходимо сочетать термодинамические требования с комплексом технологических и экономических требований.

КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА

Интенсификация производства метанола, создание крупных однопоточных установок и повышение качества товарного продукта во многом определяются активностью, селективностью и термостойкостью применяемых катализаторов. В зависимости от химического состава катализаторов, наличия в них промоторов

из смесей оксидов углерода и водорода могут быть получены разнообразные соединения [39]. Вопросы разработки, исследования и внедрения в промышленность катализаторов синтеза метанола наиболее полно отражены в работах [8, 39—42].

Используемые в настоящее время в промышленности катализаторы синтеза метанола подразделяют на высокотемпературные (цинк-хромовые, цинк-хромовые с добавкой соединений меди) и низкотемпературные (цинк-медь-алюминиевые, цинк-хром-медные и другие медьсодержащие контакты). Их производство включает две основные стадии: приготовление контактной массы и восстановление ее до активного состояния.

Методы приготовления катализаторов различны; в работе [43] предложена следующая классификация:

1а, 1б) соосаждение из смеси растворов и осаждение на носитель;

2а) термическое разложение смеси солей компонентов;

2б) адсорбционное нанесение из водных растворов;

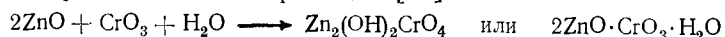
2в) адсорбционное нанесение из неводных растворов;

3а) смешение сухих и гелеобразных компонентов;

3б) «мокрое» смешение порошков в присутствии жидкостей, способствующих взаимодействию компонентов.

Для всех катализаторов вредными примесями являются железо, никель и кобальт, так как они ускоряют побочные процессы (в частности, метанирование) и интенсивно повышают температуру в зоне катализа. Примеси щелочных соединений снижают селективность процесса по метанолу, стимулируют образование высших спиртов. Соединения серы и хлора — контактные яды, необратимо дезактивирующие катализаторы. Поэтому в процессе приготовления и восстановления катализаторов к качеству исходного сырья и полупродуктов по содержанию примесей предъявляют высокие требования.

Высокотемпературные катализаторы. Цинк-хромовые катализаторы готовят смешением оксида цинка с триоксидом хрома CrO_3 в присутствии воды и совместным осаждением солей цинка и хрома. В зависимости от количества добавляемой воды различают «сухой», «полумокрый» и «мокрый» способы приготовления катализаторов. В процессе смешения оксиды цинка и хрома взаимодействуют друг с другом и с водой, образуя основную хромат цинка по реакции [44]:



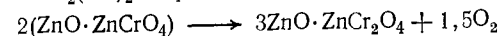
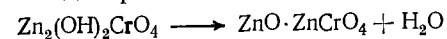
Невосстановленная контактная масса содержит (в % масс.): $(55,0 \pm 1,5)$ % ZnO , $(34,0 \pm 1,0)$ % CrO_3 , $(1,3—1,5)$ % графита, не более 2,0% гигроскопической воды и остальное — кристаллизационная вода.

Основным недостатком «сухого» способа является то, что получаемый катализатор неоднороден по составу, образующиеся частицы основного хромата различны по размерам. В приготовленных образцах обнаружены непрореагировавшие оксиды цин-

ка и хрома, отрицательно влияющие на качество катализатора [44].

При «полумокром» способе количество добавляемой воды по отношению к массе смешиваемых сухих соединений составляет 0,3—0,4 [45], при «мокроем» способе — 1,3. Катализаторы, приготовленные «полумокрым» и «мокрым» способами, более однородны по химическому составу, пористы и имеют высокую механическую прочность.

Активная форма цинк-хромового катализатора образуется на стадии восстановления. Формирование активной поверхности катализатора производится в инертной среде — азоте; при температуре 250 °С выделяется вода, а при 350 °С и выше хромат цинка разлагается до хромита:

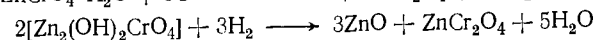
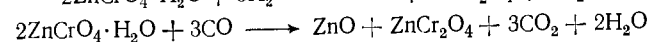
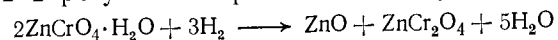


Продукты разложения — оксид цинка и хромат цинка — рентгеноаморфны, а с увеличением температуры кристаллизуются. Пористая структура цинк-хромовых катализаторов, прокаленных в потоке азота, характеризуется отсутствием мелких пор, низкой удельной поверхностью и, как следствие, такие катализаторы имеют низкую производительность и селективность [40].

Температура формирования цинк-хромовых катализаторов значительно снижается при обработке контакта в восстановительной среде, в качестве которой могут быть различные газы — синтез-газ, циркуляционный газ, водород, азотно-водородная смесь.

Восстановление осуществляют в колонне синтеза или вне ее, в движущемся или псевдооживленном слое.

При восстановлении катализатора изменяется его химический состав в результате протекания следующих реакций:



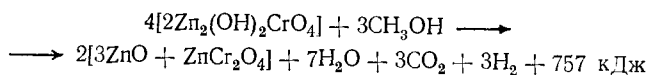
При этом формируется пористая структура с мелкими пора-ми, удельная поверхность контакта увеличивается и составляет свыше 100—150 м²/г. Химический состав восстановленных промышленных цинк-хромовых катализаторов соответствует формуле $3,3\text{ZnO} \cdot \text{ZnCr}_2\text{O}_4$. В результате изменения химического состава и пористой структуры уменьшается объем зерен катализатора на 10—15% и соответственно после восстановления уменьшается в целом объем катализатора в колонне синтеза на 10—15%.

В промышленных условиях катализатор восстанавливается непосредственно в колонне синтеза при давлении 9,8—14,7 МПа, объемной скорости подачи газа $(2,5—10) \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ и при медленном подъеме температуры по графику [8]. При нарушении режима восстановления возможно самопроизвольное резкое

повышение температуры, которое приводит к спеканию и потере активности катализатора. Для уменьшения скорости восстановления катализатора исходный газ разбавляют инертными газами. Процесс контролируют по объему сливаемой воды, образующейся в результате восстановления, — не более 5—8 л/ч с 1 м³ катализатора. Процесс восстановления в колонне синтеза длится 7—8 сут.

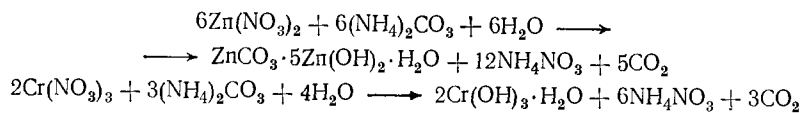
Недостатки восстановления катализатора в колонне синтеза очевидны: длительность процесса, нерациональное использование реакционного объема в связи с уменьшением объема катализатора, возможность локальных перегревов и спекания катализатора. Для их устранения в Институте физической химии АН УССР был разработан способ внеколонного восстановления катализатора [46] при атмосферном давлении и переменной концентрации водорода. В качестве разбавителя использовали азот или диоксид углерода. Скорость восстановления цинк-хромового катализатора увеличивается с ростом концентрации водорода и тормозится парами воды.

В настоящее время в промышленность внедрен более простой и экономичный способ внеколонного восстановления цинк-хромового катализатора парами метанола [47] при атмосферном и повышенном давлении в интервале температур 170—230 °С в течение 8—36 ч. Процесс в общем виде можно записать суммарной реакцией:

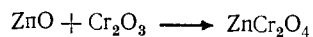


Использование паров метанола в качестве восстановителя уменьшает опасность перегрева катализатора, исключает применение циркуляционных компрессоров и сложной системы очистки и осушки газа-восстановителя (как в случае применения азотно-водородной смеси). Катализатор, приготовленный «полумокрым» способом с добавками вольфрама [48] и восстановленный парами метанола (катализатор СМС-4 ТУ-09-5504—78) используется практически на всех производствах метанола.

Производство катализаторов методом совместного осаждения включает такие стадии: осаждение гидратов цинка и хрома из раствора их нитратов 20%-м раствором карбоната аммония, промывку, сушку, прокаливание в токе водорода и прессование контактной массы. При сосаждении протекают следующие реакции:



Основное формирование активной фазы катализатора происходит на стадии прокаливания при взаимодействии оксидов цинка и хрома в твердом состоянии по реакции:



Оптимальный химический состав осажденного катализатора соответствует формуле $2,5\text{ZnO} \cdot \text{ZnCr}_2\text{O}_4$ [40]. Взаимодействие оксидов в твердой фазе в потоке воздуха протекает при высоких температурах: при 400 °С образуются лишь фазы оксидов цинка и хрома, а при 800 °С образуется хромит цинка. Ранее отмечалось, что при высоких температурах получают образцы с малой удельной поверхностью и соответственно низкой производительностью. Поэтому стадию прокаливания проводят в токе восстановительного газа — водорода, при этом хромит цинка получается уже при 400 °С.

Катализаторы, полученные методом сосаждения, обладают высокой удельной поверхностью и активностью, меньшей (на 30—36%) насыпной массой по сравнению с катализатором, приготовленным «сухим» способом. К недостаткам метода следует отнести использование дефицитного сырья и проблему очистки образующихся сточных вод.

Введение в предварительно восстановленный цинк-хромовый катализатор 6—8% (масс.) меди повышает производительность катализатора и селективность процесса [40, 49]. Технология нанесения меди на поверхность сосажденного катализатора включает пропитку контактной массы медноаммиачным раствором бикарбоната меди, сушку при 130—140 °С и прокаливание в токе воздуха при 250 °С. В результате прокаливания на поверхности контакта образуется оксид меди. Восстановление оксида меди осуществляется в колонне синтеза при 300 °С.

На базе катализатора СМС-4 предложена технология приготовления катализатора СМС-5, содержащего медь [50], который обладает более низкотемпературными свойствами. Активность катализатора СМС-5 при температурах 280—340 °С выше, при 360 °С практически на одном уровне, а при 380 °С ниже, чем сосажденного катализатора, промотированного медью [42]. При длительной эксплуатации агрегатов из-за загрязнения трубобок уменьшается коэффициент теплопередачи рекуперационного теплообменника колонны синтеза. Это приводит к необходимости снижения подачи исходного газа, а также к большему потреблению энергии со стороны для нагрева газа на входе в колонну. Для устранения этого недостатка предложено размещать на первой полке по ходу газа катализатор СМС-5, а на последующих — СМС-4, что позволило обеспечить автотермичный режим работы колонны при 260—380 °С против 310—400 °С при загрузке одного катализатора СМС-4 [42]. Промышленные испытания послышной загрузки катализаторов СМС-5 и СМС-4 показали, что качество метанола-сырца повышается и степень превращения оксидов углерода увеличивается.

В настоящее время на агрегатах синтеза метанола при давлении 27,5—43,1 МПа используется в основном катализатор СМС-4 и частично цинк-хромовый катализатор (получаемый «сухим» смешением), а также СМС-5 в сочетании с СМС-4. Катализаторы СМС-4 и СМС-5 изготавливают на оборудовании,

предназначенном для приготовления цинк-хромового катализатора; преимущество последнего — отсутствие выбросов вредных компонентов в атмосферу и сточные воды.

Низкотемпературные катализаторы. Снижение температуры синтеза метанола способствует повышению равновесных выходов метанола, увеличению селективности процесса и позволяет проводить его при пониженных давлениях. Установлено, что значительного снижения температуры в реакции синтеза метанола можно достичь в присутствии катализаторов на основе меди в композиции ее с цинком, алюминием, хромом, марганцем, натрием и другими элементами [39].

В Советском Союзе исследования были начаты в 1928 г. под руководством академика В. А. Плотникова. Определено, что наиболее активными являются катализаторы, содержащие оксиды меди, цинка и хрома (соответственно 71,0, 25,8 и 3,2% масс.). Обнаружено, что активность медьсодержащих катализаторов увеличивается после обработки диоксидом углерода, а стабильность — при снижении давления синтеза [39].

Несмотря на более высокую активность и селективность медьсодержащих катализаторов медные контакты в то время не получили промышленного применения вследствие загрязнения исходного сырья контактными ядами. Они оказались весьма чувствительными к соединениям серы, хлора, карбонильным соединениям металлов VIII группы периодической системы (железо, никель, кобальт).

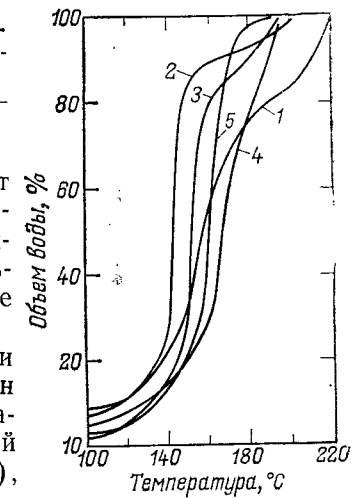
В последующие годы низкотемпературные катализаторы были усовершенствованы и одновременно проведен комплекс мероприятий по очистке исходного газа, что с соответствующим аппаратным оформлением позволило создать промышленные агрегаты низкотемпературного синтеза. Это прежде всего относится к медь-цинк-алюминиевому катализатору Бласьяка, содержащему 61% (масс.) CuO , 27% (масс.) ZnO , 7,7% (масс.) Al_2O_3 [51]. Однако температурный диапазон эффективной работы этого катализатора очень узок, активность его со временем резко снижается, он не обладает достаточной прочностью и чувствителен к перегревам и контактными ядам. По мере снижения активности катализатора для поддержания заданной производительности агрегата повышают давление и температуру синтеза.

Последнее десятилетие характеризуется интенсивным ростом производства метанола, причем свыше 80% освоенной за это время мощности приходится на агрегаты с низкотемпературным катализатором [52]. Наибольшее распространение и признание получили низкотемпературные катализаторы, разработанные фирмами ICI (Великобритания) и Lurgi (ФРГ).

Катализатор фирмы ICI должен содержать не менее 20% (масс.) меди и не более 70% (масс.) цинка, а также еще один металл II—IV группы, оксид которого трудно восстанавливается [53]. Например, один из рекомендуемых образцов содержит: 53,2% (масс.) CuO , 27,1% (масс.) ZnO , 5,5% (масс.) Al_2O_3 и 14% (масс.) составляют вещества, удаляемые на стадии прокаливания при 900 °С; атомное соотношение компонентов в этом случае составляет $\text{Cu} : \text{Zn} : \text{Al} = 60,2 : 30,0 : 9,8$.

Проведенный анализ низкотемпературных катализаторов и исследование влияния химического состава на активность и стабильность каталитических низкотемпературных систем Cu—Zn—Cr и Cu—Zn—Al показал [54], что оптимальное отношение

РИС. 25. Зависимость объема выделяемой воды от температуры восстановления катализатора СНМ-1 в промышленных условиях:
1, 2, 3 — агрегат М-100-1; 4 — агрегат М-100-3; 5 — агрегат М-100-4.



меди к цинку находится в пределах от 2 : 1 до 3 : 1. Соединения железа, никеля, серы и натрия отрицательно влияют на катализатор, а ванадий, вольфрам, молибден и церий — инертные примеси.

Для производства метанола при давлении 3,9—5,9 МПа разработан отечественный низкотемпературный катализатор СНМ-1 (Северодонецкий низкотемпературный метанольный), содержащий до восстановления 52—54% (масс.) CuO , 24—28% (масс.) ZnO и 5—6% (масс.) Al_2O_3 [55]. По составу он идентичен катализатору фирмы ICI [53] и проявляет высокую активность при температурах 220—280 °С (освоено промышленное производство катализатора СНМ-1, требованья к его качеству отражены в ТУ-09-5503—78).

Восстановление медьсодержащих катализаторов сложнее, чем восстановление цинк-хромовых, и требует особой тщательности и предосторожности. Катализатор СНМ-1 восстанавливают водородом в присутствии диоксида углерода и инертного разбавителя — азота или метана [56, 57]. В связи с большим тепловым эффектом реакции восстановления, опасностью перегрева и спекания катализатора содержание газов-восстановителей ограничивают — до 1%.

Восстановление катализатора СНМ-1 в промышленных условиях проводят по графику, обеспечивающему безопасность процесса и исключающему возможность вспышек и спекания катализатора. Процесс включает три этапа: сушку катализатора, разложение основных карбонатов до оксида меди и восстановление оксида меди. Контролируют процесс по объему выделенной воды на 1 т катализатора: на первом этапе выделяется 20 кг воды (11,5%), на втором — 35,1 кг (20,1%) и на третьем — 119,3 кг (68,4%) [57]. Эти этапы полностью воспроизводятся и при восстановлении катализатора СНМ-1 в промышленных условиях (рис. 25). При прогреве катализатора до 110—120 °С объем выделившейся воды составляет 9—12% (сушка катализатора); при подъеме температуры от 120 до 140 °С происходит медленное восстановление оксида меди, а при 140—160 °С восстановление интенсифицируется, причем при повышении температуры всего на 10 °С выделяется 50—65% реакционной воды. В указанном диапазоне температур скорость восстановления катализатора максимальная, при дальнейшем повышении температуры от 160—170 °С до 180—200 °С она уменьшается и выделяется 15—20% воды. Область температур 160—200 °С соответствует этапу термического разложения карбонатов меди до оксида и последующему восстановлению последнего.

В случае подачи реакционного газа на недоовосстановленный контакт возможна вспышка катализатора, сопровождающаяся резким повышением температуры. Поэтому при 180 °С необходимо проверить полноту восстановления катализатора путем плавного повышения концентрации водорода в газе до

Т а б л и ц а 2.8. Катализаторы синтеза метанола и условия процесса

Состав катализатора, % (масс.)	Способ приготовления	Режим синтеза			Выход CH_3OH , $10^4 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{сут})$	Литература
		t, °C	P, МПа	ω , с ⁻¹		
62,5% CuO, 25% ZnO, 7,5% Al ₂ O ₃ , 5,0% H ₂ O	Соосаждение из растворов нитратов меди и цинка и алюмината натрия	260	14,7—24,5	2,77—6,94	33,5—43,2	[1]
30—70% Cu, 15—50% Zn, 1—16% Al, 0,3—5,3% B	Прокаливание оксидов меди, цинка, алюминия и бора	240	14,7	2,77	76,7	[2]
23,2% CuO, 46,5% ZnO, 30,2% Al ₂ O ₃	Смешение оксидов цинка, меди и алюминия в водной суспензии	400	13,7	5,55	87,4	[3]
60,1% CuO, 22,2% ZnO, 7,9% Al ₂ O ₃ , 0,03% Na ₂ O	Нанесение соединений меди на носитель шинельной структуры, состоящей из оксидов цинка, магния, марганца, алюминия, хрома	250	4,9	11,11	24,0	[4]
Оксиды меди, цинка и лантана	Соосаждение из растворов солей меди, цинка и лантана	270	5,15	2,86	14,4	[5]
Cu : Zn = (0,1—20) : 1, 1—25% редкоземельных элементов	Соосаждение из растворов нитратов карбонатами натрия или алюминия, сушка, прокаливание при 300 °C	275	5,17	2,66	35,9—60,0	[6]
CuO : ZnO = (1:1) — (10:1), 15—25% Ag ₂ O	Соосаждение из растворов нитратов карбоната натрия, сушка при 85—90 °C и прокаливание при 250—300 °C	350	19,6	11,11	168—192	[7]
Катализатор на основе соединений хрома и цинка	Смешение кристаллогидратов нитратов солей хрома и цинка в присутствии (NH ₄) ₂ CO ₃ или NH ₄ HCO ₃	300—380	24,5	11,11	91,2	[8]
Цинк-хромовый с нанесением до 10% оксида меди	Пропитка цинк-хромовой массы растворами медьсодержащих солей, сушка, прокаливание	280	14,7	5,55		[9]
Cu : Zn : Cr = (10 : 90 : 5) — (70 : 2 : 70)	Смешение в присутствии триоксида хрома и соединений меди и цинка					[10]
50% CuO, 25,4% ZnO, 12% CrO ₃ , 1,8% MnO, 2,1% MgO, 4,8% Al ₂ O ₃	«Мокрое» смешение карбоната меди и оксидов металлов					[11]

Литература

1. Пат. 34000, 1951 г. (ПНР).
2. Пат. 51-44715, 1976 г. (Япония).
3. Пат. 3790505, 1974 г. (США).
4. Пат. 3923624, 1975 г. (США).

5. Пат. 54-26983, 1979 г. (Япония).
6. Пат. 3758417, 1973 г. (США).
7. Пат. 3709919, 1973 г. (США).
8. Пат. 58312, 1975 г. (СРР).

9. А.с. 255921, 1969 г. (СССР).
10. Пат. 3840478, 1974 г. (США).
11. Азаев Г. А. Канд. дисс., ЛТИ, 1977 г.

5—10% (об.). Если при этом количество выделившейся воды не превышает таковое при восстановлении, то катализатор считают восстановленным полностью. Далее переходят на реакционный газ и устанавливают требуемый режим синтеза.

Медьсодержащие катализаторы синтеза метанола после восстановления, работы и последующего контакта с воздухом, например, при выгрузке, склонны к пирофорности. Пирофорность обусловлена окислением на поверхности меди адсорбированного водорода, оксида углерода, метанола. Установлено, что роль водорода сводится только к иницирующему действию в начале реакции: тепло, выделяющееся при окислении водорода, ускоряет окисление металлической меди. Для предотвращения пирофорности медных катализаторов при выгрузке проводят постепенное окисление его поверхности каким-либо окислителем — паром или кислородом.

Пассивация катализатора СНМ-1 изучена и обработана в опытных и промышленных условиях [58]. Она проводится в промышленных условиях путем постепенной подачи воздуха в азот (99,98% N₂), циркулирующий через реактор. Температурный режим в реакторе регулируется за счет изменения концентрации кислорода на входе в реактор. В начальный период она составляет 0,4—0,8%, на выходе — менее 0,01%. При этом максимальная температура в зоне катализа не должна превышать 300 °С. Количество запассивированного катализатора прямо пропорционально объемной скорости газа. С течением времени степень превращения кислорода снижается и перед окончанием пассивации концентрация кислорода до и после реактора выравнивается. После этого необходимо увеличить концентрацию кислорода в циркулирующем азоте до 2—3% (об.). Если при этом температура не изменится, то пассивация считается завершенной, в противном случае пассивацию необходимо продолжить.

На полную пассивацию катализатора существенно влияет распределение газа по сечению реактора, особенно в реакторах большой единичной мощности.

Представляет интерес регенерация отработанного катализатора: пассивированный катализатор восстанавливали и испытывали на активность. Выяснено, что производительность свежего и восстановленного после пассивации катализаторов СНМ-1 находится практически на одном уровне [58].

В последнее время в связи с созданием крупных однолинейных установок (свыше 0,5 млн. т метанола в год) необходимо осуществлять синтез при давлениях более 4,9 МПа. При повышении давления синтеза к катализаторам предъявляются повышенные требования по его термостойкости при обеспечении повышенной активности, селективности и эксплуатационного пробега катализатора (не менее 1 года). Разработаны и используются на практике медьсодержащие катализаторы с добавками хрома, редкоземельных элементов, бора (табл. 2.8)*, повышающих термостойкость.

* Табл. 2.8 составлена по данным патентной литературы, информация о промышленной эксплуатации катализаторов пока отсутствует.

Изучение кинетики синтеза метанола способствует раскрытию механизма этого сложного гетерогенно-каталитического процесса, а установление строгих кинетических закономерностей позволит определить оптимальные условия его ведения при экономически приемлемой производительности реакционного пространства, рассчитать реактор синтеза с оптимальными характеристиками (объем катализатора и его распределение в каталитической зоне, распределение реакционных газовых потоков, обеспечение рационального отвода тепла реакции), а также позволит разработать математическую модель процесса и оптимизировать его. Выяснение указанных факторов на основании кинетического анализа особенно актуально при создании крупнотоннажных однолинейных агрегатов, одним из наиболее важных критериев функционирования которых является надежность и стабильность.

Реакцию синтеза метанола можно описать следующими стадиями: диффузия исходных веществ (оксиды углерода, водород) к поверхности катализатора, хемосорбция этих веществ на поверхности катализатора с образованием активированных комплексов*, химическое взаимодействие хемосорбированных активированных комплексов с образованием метанола, удаление (десорбция) образовавшегося метанола с поверхности катализатора. Скорость химического превращения будет определяться скоростью наиболее медленной (лимитирующей) стадии.

Скорость образования метанола изменяется в зависимости от концентрации компонентов (c_i), времени контакта (τ), температуры (t) и давления (P):

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = kf(c_i, \tau, t, P) \quad (2.13)$$

где k — константа скорости реакции 1.1, которая, исходя из закона Аррениуса, определяется по формуле

$$\frac{\partial \ln k}{\partial T} = \frac{E}{RT^2}$$

Отсюда вытекает экспоненциальная зависимость константы скорости от температуры:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации, кДж/моль; RT — произведение газовой постоянной на температуру.

Время, в течение которого газовая смесь соприкасается с катализатором (τ , с), при постоянном давлении рассчитывается

* Активированный комплекс — определенная конфигурация, характеризующая промежуточное состояние реагирующих молекул в момент преодоления ими энергетического барьера реакции.

Таблица 2.9. Кинетические уравнения реакций синтеза метанола

Условные обозначения: r — скорость реакции; k — константа скорости реакции; K_p — коэффициент активности; K_a, A, B, C, D — адсорбционные коэффициенты; $K_2, K_7, []^*$ — свободная поверхность катализатора; $[H_2], [CO], [CH_3OH]$ — хемосорбированные

№ уравнения	Кинетическое уравнение	Катализатор (размер, мм)
2.15	$r = \frac{\gamma_{CO} p_{CO} \gamma_{H_2}^2 p_{H_2}^2 - (\gamma_{CH_3OH} p_{CH_3OH}) / K_p}{A + B \gamma_{CO} p_{CO} + C \gamma_{H_2} p_{H_2} + D \gamma_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}$	Zn-Cr (0,9—1,0)
2.16	$r = k \frac{C^{0,6} p_{CO} p_{H_2}}{C_{CH_3OH}}$	Zn-Cr (0,7—4,0)
2.17	$r = k_d \left[(p_{CO} p_{H_2}^2)^{0,7} - \frac{p_{CH_3OH}}{K_p (p_{CO} p_{H_2}^2)^{0,3}} \right]$	Zn-Cr
2.18	$r \cdot (1 + k p_{H_2} \gamma_{H_2}) = \frac{p_{CO} \gamma_{CO} p_{H_2}^2 \gamma_{H_2}^2 - (p_{CH_3OH} \gamma_{CH_3OH}) / K_p}{(A + B p_{CO} \gamma_{CO} + C p_{H_2}^2 \gamma_{H_2}^2 + D p_{CH_3OH} \gamma_{CH_3OH})^3}$	Zn-Cr (0,6—0,9)
2.19	$r = k_1 \frac{p_{H_2}^{0,25} p_{CO}}{p_{CH_3OH}^{0,25}} - k_2 \frac{p_{CH_3OH}^{0,25}}{p_{CO}^{0,25}}$	Zn-Cr (0,4—2,50)
2.20	$r = k_1 \frac{p_{H_2} p_{CO}}{p_{CH_3OH}^{0,5}} - k_2 \frac{p_{CH_3OH}^{0,5}}{p_{H_2}}$	Zn-Cr (0,25—0,50; 9—10)
2.21	$r = k \frac{C^{0,55} p_{CO} p_{H_2}}{1 + K_a C_{CH_3OH}}$	Zn-Cr (0,25—0,50)
2.22	$r = k p_{H_2} A_{CH_3OH}$	Zn-Cr-Cu
2.23	$r = \frac{k}{100} \left[p \gamma_{CO} \gamma_{H_2}^2 \frac{(a-x)(b-2x)^2}{100-2x} - K^{-1} p \gamma_{CH_3OH} (100-2x) \right]$	Cu-Zn-Al (3×3)
2.24	$r = k \left(\frac{p^{0,5} p_{CO} p_{H_2}}{p^{0,66} p_{CH_3OH}} - \frac{p^{0,34} p_{CH_3OH}}{p^{0,5} p_{CO} p_{H_2} K_p} \right)$	Cu-Zn-Al, CHM-1 (5×5)
2.25	$r = (k/K_2) p_{H_2} p_{CO_2} (1-\beta) / [p_{CO_2} + (K_7/K_2) p_{CH_3OH} + (K_8/K_7) p_{H_2O}]$	Cu-Zn-Al, CHM-1

константа равновесия; p — парциальные давления; a, x, c, b — концентрации компонентов; K_8 — константы равновесия элементарных стадий; $\beta = p_{CH_3OH} p_{H_2O} / K_p p_{H_2}^3 p_{CO_2}$; молекулы.

Лимитирующая стадия процесса	Параметры исследований				Литература
	W, с-1	p, МПа	t, °C	H ₂ ; CO	
CO + H ₂ ⇌ CH ₂ O	—	11,8—23,5	395—417	2	[61]
CO + 2H ₂ ⇌ CH ₃ OH	2,9—18,0	14,7—29,4	320—400	5—20	[61]
Кнудсеновская диффузия метанола в порах катализатора (≤2нм)	8,4—9,4	0,02—0,09	184—302	2	[62]
Адсорбция метанола	2,8—27,8	8,8—14,7	300—360	2—10	[63]
Поверхностные реакции гидрирования: CO + 2H* ⇌ CH ₂ O CH ₂ O + 2H* ⇌ CH ₃ OH	2,9—18,0	14,7—29,4	320—400	5—20	[64]
H ₂ + []* ⇌ [H ₂]*	99,4—277,7	4,9—24,5	300—440	2,7—8,0	[65]
CO + []* ⇌ [CO]*	11,1—33,3	14,7—39,2	340—400	2—19	[66]
H ₂ + []* ⇌ [H ₂]*	5,5—16,6	0,1	200—260	5—16	[67]
[CH ₃ O]* + H ₂ → [CH ₃ OH] + H*	0,01—0,10	250	2—5		[68]
CO + 2H ₂ ⇌ CH ₃ OH	0,8—20,8	24,5	200—280	2—10	[69]
H ₂ + []* ⇌ [H ₂]*	1,9—16,6	3,4—5,4	220—260	2,7—9,0	[70]
H ₂ + [CO ₂]* ⇌ [H ₂ CO ₂]* CO ₂ + [H ₂]* ⇌ [H ₂ CO ₂]*	—	1,3·10 ⁻⁴	80—200	—	[90]

по формуле:

$$\tau = V_k/V_r$$

где V_k — объем катализатора, м³; V_r — объем реакционного газа (при нормальных условиях), пропущенного через слой катализатора в единицу времени, м³/с.

При реальных условиях процесса время контакта определяется по следующей формуле:

$$\tau = \frac{273 \cdot 3600 \cdot P}{T \cdot \omega}$$

где P — давление, МПа; T — температура, К; ω — объемная скорость газа при нормальных условиях, с⁻¹ (ч⁻¹).

При исследовании кинетики гетерогенно-каталитических процессов пользуются статическим, проточным или проточно-циркуляционным методами [59]. Изучению кинетики и механизма синтеза метанола посвящены работы Ж. Натта, М. И. Темкина, Х. Угида, А. Я. Розовского, В. М. Померанцева и др. [8].

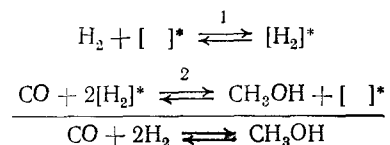
В работах [8, 60] приведен перечень известных кинетических уравнений для реакции синтеза метанола из оксидов углерода и водорода на цинк-хромовых и медьсодержащих катализаторах. Многочисленность кинетических уравнений обусловлена разными взглядами исследователей на механизм синтеза метанола, использованием при выводе кинетических закономерностей разных лимитирующих стадий, а также применением при исследовании различных методик (табл. 2.9).

Синтез метанола под давлением сопровождается образованием побочных продуктов, влияние которых на скорость образования метанола учесть весьма трудно. В то же время побочные продукты — вода, сложные эфиры, высшие спирты, альдегиды, кетоны, кислоты, углеводороды и др. — влияют на хемосорбцию исходных и промежуточных продуктов, образование активированных комплексов и в итоге — на кинетику образования метанола. Эти факторы являются одними из основных причин разнообразия применяемых лимитирующих стадий и получаемых кинетических закономерностей, поскольку условия исследований процесса практически всегда в чем-то отличались друг от друга. В исследованиях по кинетике синтеза метанола взаимодействие катализатора с компонентами реакции учитывалось также недостаточно.

Более полно изучена кинетика синтеза метанола на цинк-хромовом катализаторе. При выводе кинетических уравнений принимались разные лимитирующие стадии: хемосорбция исходных компонентов, десорбция метанола, гидрирование поверхностных соединений. В результате получались кинетические уравнения, описывающие экспериментальные данные в конкретных условиях принятой методики, но не описывающие данных, полученных в других условиях, а в отдельных случаях константы скорости реакции, например, рассчитанные по уравнениям 2.20,

2.23, не сохраняли своего постоянства при изменении времени контакта и состава газа.

Наиболее обоснованной лимитирующей стадией синтеза на цинк-хромовом катализаторе считается хемосорбция водорода [8, 65, 67, 72, 73], и в этом случае процесс представляется в виде следующих реакций:



где $[\]^*$ — свободная поверхность катализатора.

Лимитирующей стадией в данном случае считается стадия хемосорбции водорода на поверхности катализатора (первая реакция); механизм реакцией включает адсорбционно-химическое равновесие (вторая реакция).

Для расчета процесса синтеза на цинк-хромовых катализаторах при повышенных давлениях (до 40 МПа) рекомендуется использовать кинетическое уравнение 2.19, а при пониженном и атмосферном давлениях — уравнение 2.21.

Это объясняется тем, что при высоких давлениях увеличивается интенсивность образования побочных продуктов. Скорость их образования уменьшается, если поддерживать на входе в слой катализатора соотношение $\text{H}_2 : \text{CO} \geq 4$. Именно из уравнения 2.19 следует, что максимальная скорость реакции синтеза метанола на цинк-хромовом катализаторе наблюдается при соотношении $\text{H}_2 : \text{CO}$, равном 4. При пониженных давлениях образование побочных продуктов минимально, а при атмосферном давлении из водорода и оксида углерода образуется только метанол [67]. Поэтому максимальная скорость реакции наблюдается при стехиометрическом соотношении $\text{H}_2 : \text{CO}$; это вытекает из уравнения 2.21. Для снижения скорости образования побочных продуктов на цинк-хромовом катализаторе предложено вводить в исходный газ пары воды [74]. Причем влияние воды проявляется более эффективно при высоких температурах, парциальных давлениях оксида углерода и малом времени контакта.

Более сложной и менее изученной является кинетика синтеза метанола на низкотемпературных катализаторах и в частности на катализаторе СММ-1, эксплуатирующемся в промышленности. На основании обобщенного анализа полученных кинетических закономерностей и проведенных на ЭВМ расчетов предполагалось, что скорость образования метанола на катализаторе СММ-1 лимитируется хемосорбцией водорода, и синтез метанола независимо от типа катализатора протекает по одному и тому же механизму и характеризуется общими лимитирующими стадиями [70]. Зависимость выхода метанола от температуры, рассчитанная по уравнению 2.24, имеет экстремальный харак-

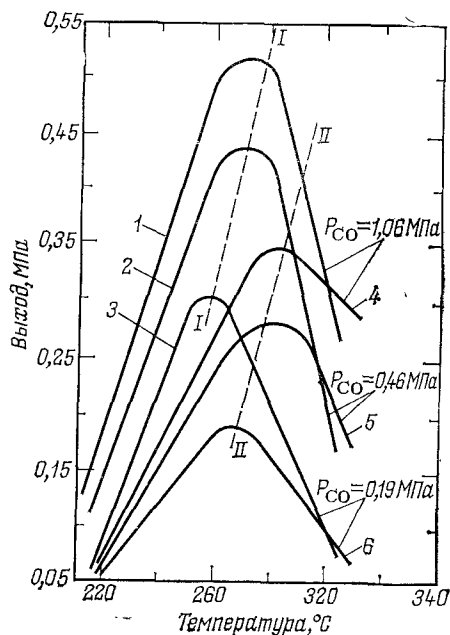


РИС. 2.6. Зависимость выхода метанола ($\rho_{\text{CH}_3\text{OH}}$) от температуры и парциального давления оксида углерода:

1, 2, 3 — при времени контакта 0,29 с; 4, 5, 6 — при времени контакта 0,10 с; I — I, II — II — линии смещения максимума.

тер (рис. 2.6). Максимальный выход метанола наблюдается в интервале 255—280 °С, что соответствует экспериментальным данным. С уменьшением парциального давления оксида углерода максимум выхода метанола смещается в сторону более низких температур (такая же закономерность смещения максимума выхода метанола от состава газа и температуры характерна

для цинк-хромового катализатора). При 300 °С с увеличением времени контакта от 0,10 до 0,29 с выход метанола не изменяется. Последнее обусловлено тем, что в этих условиях синтез метанола по реакции 1.1 на катализаторе СММ-1 протекает до состояния, близкого к равновесному. В работе [75] показана применимость кинетического уравнения 2.23 для описания процесса синтеза метанола на катализаторе СММ-1 при давлении 4—6 МПа.

Проведен анализ кинетических уравнений 2.17, 2.19, 2.20, 2.21* для определения возможности их применения при расчетах процесса синтеза на низкотемпературных катализаторах при давлении более 6 МПа. Для сравнения были использованы экспериментальные данные, полученные на проточной установке при температуре 280 °С, давлении 24,5 МПа, функционале 0,4—6,0, соотношениях $\text{H}_2:\text{CO}$, равных 2,5—14,0. Установлено, что ни одно из использованных кинетических уравнений не описывает во всей области соотношений компонентов экспериментальных данных (рис. 2.7, см. кривая I: давление 25 МПа, температура 285 °С).

В области, где функционал равен 1,9—3,8, к реально полученной зависимости производительности медьсодержащего катализатора от состава газа ближе всего располагаются данные, получаемые расчетным путем по уравнению Померанцева 2.19 [65], при $f=2,0-2,2$ расчет по всем уравнениям дает производи-

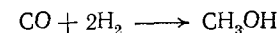
* Расчеты на ЭВМ ЕС-1022 выполнены И. Г. Поповым, Н. С. Воронковой, И. А. Коган, А. Я. Раскиным.

тельности, близкие к реально полученным (см. рис. 2.7). В то же время все приведенные в табл. 2.9 уравнения достаточно хорошо описывают экспериментальные данные, полученные предложившими их авторами. Изложенное позволяет говорить, что ни одна из приведенных в литературе кинетических зависимостей не учитывает в полной мере всех явлений, протекающих в этом сложно гетерогенно-каталитическом процессе.

Получить кинетическое уравнение, описывающее процесс синтеза в широком интервале концентраций компонентов, видимо, можно, если учитывать влияние на скорость процесса диоксида углерода и паров воды или побочных продуктов реакции, например диметилового эфира, спиртов и т. д.

По механизму образования метанола из оксидов углерода и водорода еще в большей степени, чем в кинетике, во мнениях исследователей нет однозначности. Причем результаты исследований последних лет с использованием современной методики внесли новые предпосылки, которые заставляют относиться к механизму процесса с еще большей осторожностью [80—83]. Расхождения касаются главным образом роли диоксида углерода в процессе синтеза, причем в основном на медьсодержащих катализаторах.

При исследованиях образования метанола на цинк-хромовых катализаторах считалось, что процесс протекает путем гидрирования оксида углерода водородом



возможно через промежуточные соединения, например комплекс CH_3O [8].

При появлении в газе диоксида углерода принималось, что он восстанавливается до оксида углерода, а последний реаги-

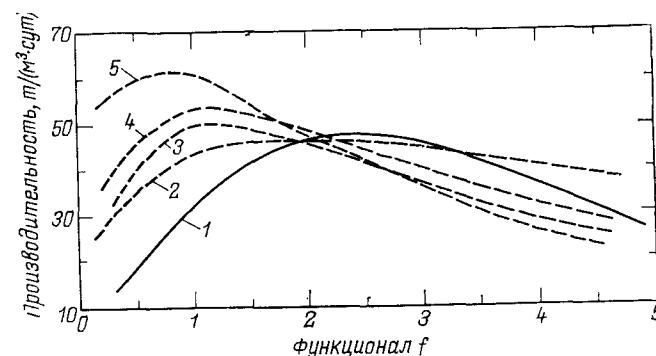
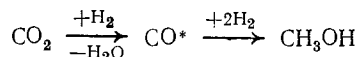


РИС. 2.7. Зависимость производительности медьсодержащего катализатора от функционала f :

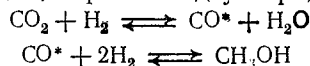
1 — экспериментальные данные; 2, 3, 4, 5 — рассчитанные по уравнениям 2.19, 2.17, 2.21 соответственно.

рует с водородом с образованием метанола:



Одни исследователи считали, что диоксид углерода даже в небольших количествах тормозит образование метанола, по другим данным — снижение активности цинк-хромового катализатора по сравнению с чистым газом незначительно [69].

Э. Г. Бумер и Г. Э. Моррис, Б. Н. Долгов и М. Н. Карпинский придерживались мнения, что образование метанола на цинк-хромовом катализаторе из диоксида углерода и водорода протекает в две стадии, через оксид углерода



причем скорость протекания первой стадии значительно выше скорости второй стадии.

В последующих работах [76—79, 84, 85] было также подтверждено, что синтез метанола протекает непосредственно из оксида углерода и водорода, а из диоксида углерода — по последовательному механизму. Такого же мнения придерживаются и авторы данной работы [8, 86, 87]. При исследовании процесса и скорости образования метанола на цинк-хромовом катализаторе при атмосферном давлении было установлено, что из газовой смеси, содержащей CO и H₂, образуется метанол [67], и никаких других примесей в пределах чувствительности хроматографического метода анализа не обнаруживалось. Найдено также, что при введении CO₂ в газовую смесь водород — оксид углерода производительность цинк-хромового катализатора резко увеличивалась [86]. Механизм процесса образования метанола, его закономерности, в том числе промотирующее влияние диоксида углерода, по данным [86, 87], представляется следующими:

синтез метанола из оксида углерода и водорода (при отсутствии диоксида углерода, паров воды и кислорода) протекает;

пары воды отрицательно влияют на образование метанола и это влияние различно — при дозировании паров воды в газовую смесь H₂—CO выход метанола снижается, при прекращении подачи паров воды выход метанола постепенно повышается, достигая прежнего уровня, как до дозирования воды;

дозирование диоксида углерода в «сухую» газовую смесь H₂—CO приводит к резкому всплеску активности катализатора (в 5—6 раз выше, чем до дозирования), а дозирование в газовую смесь, уже содержащую диоксид углерода или пары воды — к меньшему всплеску активности (в 1,2—1,7 раза);

дозирование кислорода в газовую смесь, как и дозирование диоксида углерода, повышает активность катализатора.

При введении диоксида углерода в газовую смесь H₂—CO производительность катализатора по метанолу резко повышалась, далее снижалась до первоначального уровня, характерно-

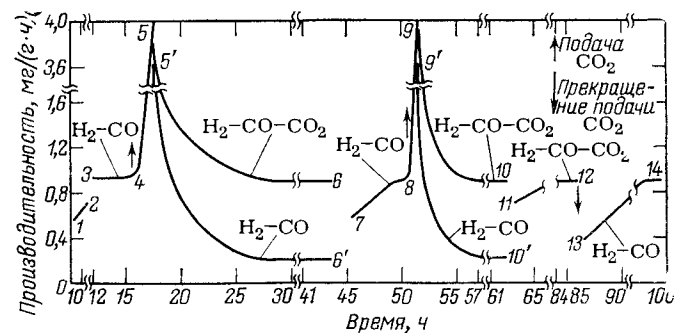
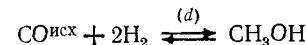
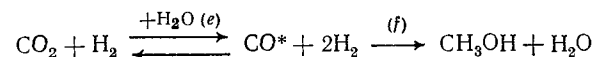


РИС. 2.8. Зависимость производительности катализатора от времени и дозирования диоксида углерода (расшифровка позиций в тексте).

го дня смеси H₂—CO (рис. 2.8, линия 5—6: температура 260 °С, объемная скорость газа 3·10³ ч⁻¹, соотношение H₂:CO=7, концентрация CO₂—1,25% об.). Определено, что со временем уменьшалась доля метанола, полученного по реакции (см. рис. 2.8, линия 5'—6')



и увеличивалась доля метанола, полученного по реакции:



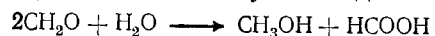
где CO^{исх} — оксид углерода в исходном газе; CO* — оксид углерода, полученный в «момент выделения» из диоксида углерода.

При синтезе метанола из газовой смеси H₂—CO—CO₂ основное количество метанола (70—80% масс.) получается через диоксид углерода (реакции e, f), остальное — из исходного оксида углерода. Снижение количества образовавшегося метанола и его стабилизация (линия 5—6 на рис. 2.8) обусловлены компенсационным эффектом: диоксид углерода ускоряет процесс образования метанола, а вода (продукт гидрирования CO₂) — снижает. Так, при отключении подачи диоксида углерода активность катализатора резко понижалась (см. рис. 2.8, точки 12, 13) и только после 6—8 ч устанавливалась на прежнем уровне (линия 13—14). Это объяснялось тем, что при отключении подачи диоксида углерода образование метанола по реакциям e, f прекращалось, а реакционная вода еще не успевала полностью десорбироваться в силу ее высокой адсорбционной способности [90]. После удаления воды с поверхности катализатора и установления равновесия в системе H₂—CO — катализатор производительность катализатора по метанолу возвращалась к первоначальной (см. рис. 2.8, линия 13—14).

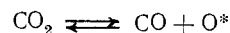
Таким образом, работами [67, 86, 87] также подтверждается высказанное ранее мнение о механизме синтеза метанола: образование его происходит при взаимодействии оксида углерода

и водорода; при наличии диоксида углерода первой стадией процесса является восстановление CO_2 до оксида углерода с последующим гидрированием последнего в метанол.

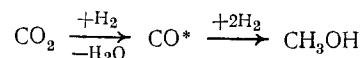
Механизм образования метанола на медьсодержащих катализаторах представляется сложнее, менее изученным и не раскрытым до конца. В первоначальных работах [77] при изучении образования метанола из H_2 и CO_2 на медь-алюминиевом катализаторе предполагалось, что на первой стадии диоксид углерода восстанавливается до оксида, а при взаимодействии последнего с водородом получается формальдегид. Часть формальдегида гидрируется до метанола, а остальное количество — по реакции Канницаро взаимодействует с водой:



В сообщении [78] указывалось, что начальной стадией синтеза метанола из диоксида углерода и водорода на медь-цинк-хромовом катализаторе является адсорбция диоксида углерода и его диссоциация:

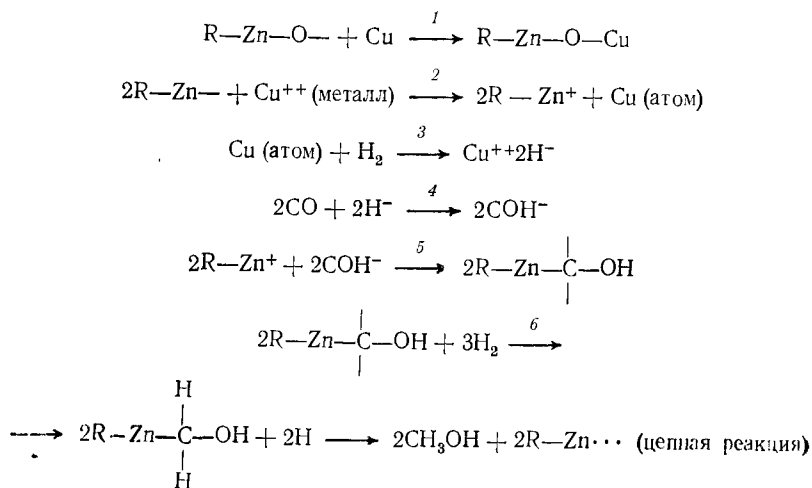


В более поздних работах [79, 84, 85] экспериментально показано, что образование метанола из диоксида углерода и водорода протекает по последовательному механизму



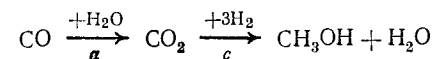
т. е. свойственному для синтеза на цинк-хромовом катализаторе.

Одновременно установлено, что диоксид углерода участвует в фазовых превращениях поверхности катализатора. Например, на цинк-медном катализаторе [71] синтез может быть описан следующими стадиями:



Согласно стадии 3, атомарная медь, содержащаяся в катализаторе, активирует водород — при образовании гидрида меди водород диссоциирует на атомы и хемосорбируется на поверхности контакта.

Отличный от изложенного механизм образования метанола предлагается в работах [80—83]. Авторы с помощью кинетических приемов и метода меченых атомов углерода показали, что синтез метанола на катализаторе СНМ-1 протекает непосредственно из диоксида углерода и водорода:



Синтез метанола из оксида углерода и водорода вообще невозможен. В случае использования газовой смеси H_2 — CO синтез метанола на СНМ-1 протекает лишь при содержании определенного количества паров воды или кислородсодержащих соединений. Согласно этой схеме, в результате конверсии оксида углерода водяным паром образуется диоксид углерода, далее последний гидрируется до метанола. Имеются сведения, что и при атмосферном давлении на катализаторе СНМ-1 синтез метанола также осуществляется непосредственно из диоксида углерода и водорода [30].

По данным А. Я. Розовского [83], на катализаторе СНМ-1 синтез метанола протекает исключительно по параллельно протекающим стадиям *a* и *c*, а на цинк-хромовом катализаторе эти стадии описывают основной путь образования метанола.

Для более точного описания механизма образования метанола, видимо, необходимы более глубокие исследования процессов, протекающих на поверхности катализатора. Например, в последних работах [90] было показано, что при синтезе метанола на медьсодержащих катализаторах адсорбция оксида и диоксида углерода происходит на разных активных центрах катализатора и предварительно адсорбированный диоксид углерода увеличивает адсорбцию водорода и наоборот, адсорбированный водород повышает адсорбцию диоксида углерода.

Синтез метанола — сложный гетерогенно-каталитический процесс, сопровождающийся образованием побочных продуктов по последовательным и параллельным стадиям реакций. Под воздействием примесей в исходном газе (соединений железа, серы, хлора) и состава реакционной среды катализатор со временем меняет химический состав и стимулирует развитие качественно новых процессов. Эти изменения не учитываются ни одним из известных кинетических уравнений и, по-видимому, ими обусловлены различия во взглядах на механизм синтеза метанола и в выборе лимитирующих стадий процесса.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАНОЛА-СЫРЦА

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА

Активность катализатора и, как следствие, его производительность, в значительной степени определяются условиями процесса: температурой, давлением, объемной скоростью газа и его составом, а также размером зерен катализатора, методом его восстановления и т. д. Кроме того, схемы получения метанола различаются не только условиями синтеза, но и аппаратным оформлением.

В данной главе рассматривается влияние основных технологических факторов на выход метанола-сырца. При оценке приводимых ниже данных следует иметь в виду, что исследования на лабораторных и большинстве опытных установок проводятся в режимах, отличающихся от промышленных, близких к изотермическому, а исходная газовая смесь более тщательно очищается от примесей и каталитических ядов. Поэтому, хотя полученные на этих установках данные и отражают закономерности изменений производительности катализатора, в количественном отношении они всегда несколько выше, чем наблюдаются в промышленной практике (сделанное замечание не относится к данным, полученным на опытно-промышленных и промышленных агрегатах).

Режим синтеза на цинк-хромовых катализаторах

Изучение процесса синтеза метанола на цинк-хромовых катализаторах проводилось многими исследователями [10, 69, 74, 92, 93] и подробно рассмотрено в работе [8]. Поэтому в данном разделе приведены наиболее характерные зависимости выхода метанола от параметров процесса.

В промышленности используют катализаторы с размером зерна 5×5 и 9×9 мм. Исследования влияния размера зерна на производительность катализатора во всем интервале температур показали, что на зерне 9×9 мм синтез метанола протекает в переходной области. На зерне $4-5$ мм при $34,3$ МПа процесс протекает в кинетической области только при температурах ниже 350°C ; при более высоких температурах скорость реакции тормозится диффузией компонентов в порах катализатора.

При изучении процессов переноса веществ в порах катализатора установлено, что с повышением давления влияние макрокинетических факторов на скорость образования метанола уменьшается. При давлении 49 МПа переход в кинетическую область наблюдается уже при 380°C . Изменение температуры перехода в кинетическую область в зависимости от давления на цинк-хромовом катализаторе (рис. 3.1: размер зерна $4-5$ мм, соотношение $\text{H}_2 : \text{CO} = 2,2 \div 2,3$) определено по данным работы

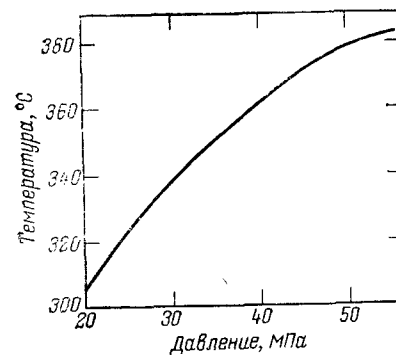


РИС. 3.1. Зависимость температуры перехода процесса в кинетическую область от давления.

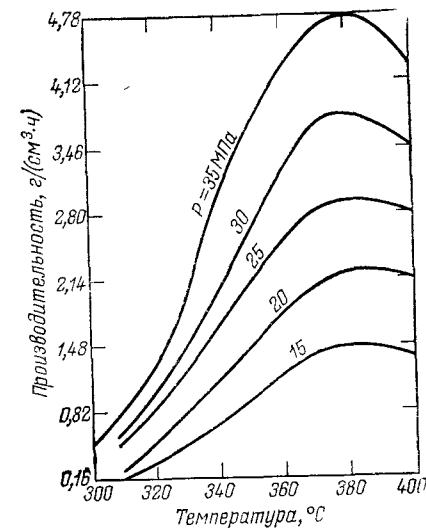


РИС. 3.2. Зависимость производительности катализатора от температуры и давления.

[92]. С повышением температуры активность цинк-хромового катализатора возрастает, но до определенного предела. В соответствии с результатами разных исследований оптимальной температурой считают интервал $360-370^\circ\text{C}$. Сдвиг максимума производительности наблюдается при изменении размера зерна катализатора, давления и времени контакта (рис. 3.2: размер зерна $4-5$ мм, соотношение $\text{H}_2 : \text{CO} = 2,2 \div 2,3$, объемная скорость газа $40 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$).

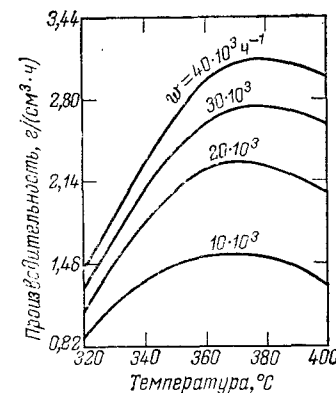
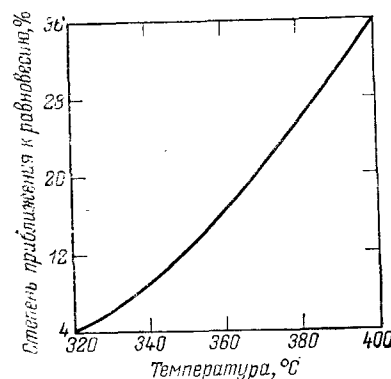
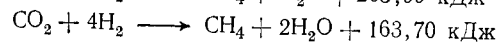
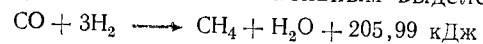


РИС. 3.3. Зависимость степени приближения к равновесию от температуры.

РИС. 3.4. Зависимость производительности катализатора от температуры и объемной скорости газа.

Снижение производительности при любом размере зерна катализатора при температурах выше точки максимума производительности чаще всего объясняют увеличением скорости побочных реакций (изменением селективности процесса), а не приближением к равновесию. Действительно, степень приближения к равновесию в лучшем случае достигает 36%, а при 380°C — 27% (рис. 3.3: размер зерна 0,5—1,0 мм, давление 34,5 МПа, соотношение $H_2 : CO = 2,2—2,3$, объемная скорость газа $40 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$). Именно вследствие низкой степени превращения исходных компонентов промышленный синтез метанола проводят по непрерывной циклической схеме: после выделения метанола в конденсаторах давление газа доводят до рабочего и вновь подают его в колонну — смешивают с исходным газом, поступающим из отделения конверсии. Ведение процесса при температуре выше 400°C становится опасным, так как в результате реакций метанирования, сопровождаемых интенсивным выделением тепла,



возможны локальные перегревы катализатора и его спекание.

Влияние давления на производительность катализатора весьма значительно, но выражено менее резко, чем влияние температуры. С повышением давления более четко определяется интервал оптимальных температур (см. рис. 3.2).

С увеличением объемной скорости газа (т. е. уменьшением времени контакта) содержание метанола в газе снижается. Однако за счет большего объема газа, проходящего в единицу

Таблица 3.1. Производительность катализатора и содержание метанола в газе при различных соотношениях $H_2 : CO$ и температуре [10]

Условия процесса: давление 34,3 МПа, размер зерна катализатора 1—2 мм

Объемная скорость газа, 10^3 ч^{-1}	$H_2 : CO = 4$		$H_2 : CO = 9$		$H_2 : CO = 19$	
	производительность, $T/(m^3 \cdot ч)$	содержание CH_3OH , % (об.)	производительность, $T/(m^3 \cdot ч)$	содержание CH_3OH , % (об.)	производительность, $T/(m^3 \cdot ч)$	содержание CH_3OH , % (об.)
<i>Температура 360 °С</i>						
20	3,0	10,5	1,9	6,7	1,0	3,5
40	5,0	8,8	3,2	5,6	1,9	3,3
80	7,7	6,7	5,4	4,7	3,4	3,0
<i>Температура 380 °С</i>						
20	2,5	8,8	1,8	6,3	0,9	3,2
40	4,7	8,2	3,0	5,3	1,7	3,0
80	7,9	6,9	5,2	4,6	3,3	2,9
<i>Температура 400 °С</i>						
20	1,5	5,2	1,1	3,9	0,8	2,8
40	2,9	5,1	2,1	3,7	1,4	2,5
80	5,3	4,6	4,2	3,7	2,7	2,4

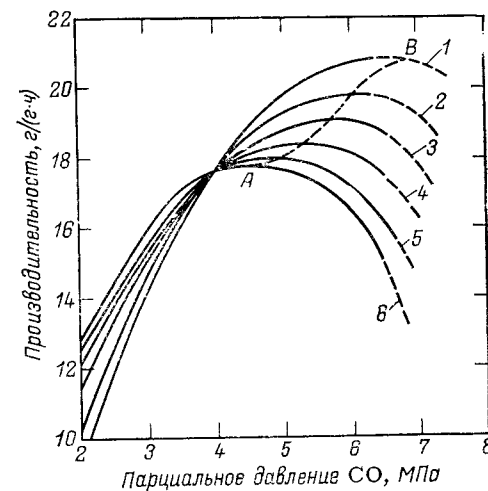
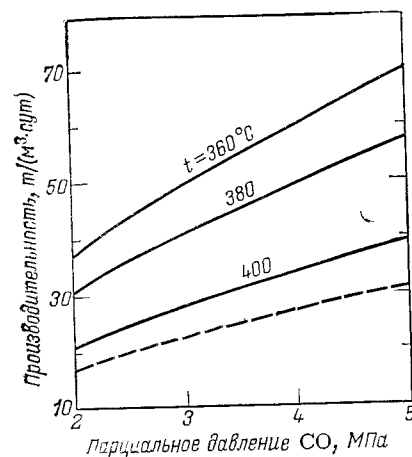


РИС. 3.5. Зависимость производительности катализатора от парциального давления оксида углерода и температуры (— — — — промышленные данные).

РИС. 3.6. Зависимость производительности катализатора от парциального давления оксида углерода при начальном парциальном давлении CO_2 : 1 — 0,2 МПа; 2 — 0,4 МПа; 3 — 0,6 МПа; 4 — 0,8 МПа; 5 — 1,0 МПа; 6 — 1,2 МПа.

времени через одинаковый объем катализатора, производительность последнего увеличивается. Наибольший эффект роста производительности наблюдается при увеличении объемной скорости газа от $10 \cdot 10^3$ до $30 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ (рис. 3.4, давление 30 МПа).

В соответствии с кинетикой процесса состав газовой смеси существенно влияет на производительность катализатора при всех температурах, давлениях и объемных скоростях газа, что подтверждается данными табл. 3.1.

При увеличении соотношения $H_2 : CO$ производительность катализатора проходит через максимум и максимальный выход метанола наблюдается при $H_2 : CO \cong 4$. Увеличение производительности с ростом парциального давления оксида углерода больше в интервале оптимальных температур 360—380°C (рис. 3.5, объемная скорость газа $3,5 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$).

Рассматривая влияние состава газа на активность и селективность катализатора, обычно имеют в виду концентрацию оксида углерода и водорода. Однако в промышленных условиях в газе присутствуют, не считая микропримесей, по крайней мере еще два компонента, которые могут участвовать в процессе — диоксид углерода и пары воды. Диоксид углерода восстанавливается водородом до оксида углерода и образовавшийся оксид углерода вступает далее во взаимодействие с водородом по реакции синтеза метанола. В промышленных условиях вследствие восстановления диоксида углерода концентрация его в циркуляционном газе в зависимости от соотношения $H_2 : CO$ колеблется

от 0,3 до 1,0% (об.), а в смешанном газе (исходный и циркуляционный) обычно не превышает 1,3% (об.). Влияние диоксида углерода на процесс синтеза метанола на цинк-хромовом катализаторе рассмотрено в работах [69, 93] и приведено выше (см. гл. 2).

При изменении парциального давления оксида углерода (рис. 3.6; давление 30 МПа, температура 380 °С, объемная скорость газа $40 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$) от 1,96 до 4,9 МПа производительность катализатора увеличивалась в любом из исследованных интервалов концентраций диоксида углерода. При дальнейшем повышении парциального давления до 6,86 МПа производительность катализатора проходит через максимум, положение которого с увеличением концентрации CO_2 смещается в сторону меньших парциальных давлений оксида углерода (линия АВ на рис. 3.6).

Хотя диоксид углерода, видимо, не влияет на скорость образования метанола, присутствие его в газе при работе на цинк-хромовом катализаторе не всегда желательно. Реакция восстановления диоксида углерода протекает с поглощением тепла, что безусловно отражается на общем тепловом режиме процесса. Границы целесообразных концентраций диоксида углерода могут быть оценены по рис. 3.6.

Опыт эксплуатации производств метанола подтверждает отсутствие заметного влияния диоксида углерода на работу цинк-хромового катализатора. Так, при содержании в исходном газе до 5% (об.) CO_2 катализатор работает без заметного снижения производительности в течение 12—18 мес, а в отдельных случаях и более длительный срок. Агрегаты синтеза эксплуатируются стабильно и автотермично. С увеличением содержания диоксида углерода в исходном газе и соотношения $\text{H}_2 : \text{CO}$ степень превращения диоксида углерода за один проход газовой смеси через колонну возрастает (табл. 3.2).

Многолетний опыт работы нескольких производств метанола показывает возможность проведения синтеза в присутствии диоксида углерода, но по ряду причин (излагаемых ниже) вопрос должен рассматриваться в каждом случае конкретно.

Ясно, что в присутствии диоксида углерода в газе увеличивается расход водорода соответственно количеству восстановленного диоксида углерода. Одновременно образуется эквивалентное количество воды. Вследствие этого снижается производительность компрессоров, увеличиваются затраты энергии на сжатие газа и ректификацию метанола-сырца. Однако при наличии в исходном газе избыточного водорода (например, при паровой конверсии природного газа $f=3$), возникает необходимость работы при повышенном соотношении реагирующих компонентов в циркуляционном газе, что также увеличивает расход газа и электроэнергии. В таком случае целесообразно не очищать исходный газ от диоксида углерода, а дозировать его в количествах, обеспечивающих значение функционала в пределах 2,06—2,15. Такое соотношение учитывает расход водорода

Таблица 3.2. Степень превращения углеродсодержащего сырья при разных соотношениях $\text{H}_2 : \text{CO}$ и содержании CO_2 в исходном и циркуляционном газах

Условия процесса: давление 29,4 МПа, объемная скорость газа $(28-35) \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$

Содержание CO_2 в исходном газе, % (об.)	Содержание в газе на входе в колонну, % (об.)		$\text{H}_2 : \text{CO}$ в циркуляционном газе	Содержание в циркуляционном газе, % (об.)				Степень превращения, % (отн.)	
	CO_2	CO		CO_2	CO	H_2	$\text{CH}_4 + \text{N}_2$	CO_2	CO
<i>Природный газ после очистки от CO_2</i>									
2,4	1,04	10,9	7,7	0,9	9,3	70,7	19,1	13,5	14,7
2,5	0,70	7,6	12,5	0,6	5,9	74,0	19,5	14,3	22,4
2,4	0,50	5,8	18,1	0,3	4,1	74,5	21,1	40,0	29,3
2,5	0,82	7,4	22,7	0,2	3,2	72,8	23,8	75,6	56,8
<i>Природный газ без очистки от CO_2</i>									
5,0	1,80	12,1	6,2	1,4	10,4	64,7	23,5	22,2	14,1
4,5	1,50	10,8	7,7	1,1	8,8	67,8	22,3	26,7	18,5
5,0	1,33	9,6	10,6	0,8	7,3	77,4	14,5	39,8	24,0
4,2	1,17	7,8	15,0	0,7	5,2	78,1	16,0	40,2	33,5
<i>Коксовый газ без очистки от CO_2</i>									
5,2	2,15	11,6	6,0	1,8	10,6	63,0	24,6	16,3	8,6
4,4	1,66	10,1	8,3	1,3	8,7	71,7	18,3	21,7	13,9
5,0	1,51	8,7	10,4	1,0	6,8	70,5	21,7	33,8	22,3
5,5	1,77	7,7	12,0	0,9	6,0	72,0	21,3	49,1	22,8

на реакцию образования метанола и на восстановление диоксида углерода. Неполная очистка исходного газа от диоксида углерода или в случае необходимости дозирование его в итоге позволяют увеличить общую степень превращения углеродсодержащего сырья в метанол и снизить затраты энергии, т. е. улучшить экономические показатели производства.

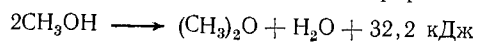
В Советском Союзе и за рубежом существуют технологические схемы производства метанола, которые фактически являются очисткой конвертированного газа от оксида углерода, например в процессе получения водорода. В этом случае соотношение $\text{H}_2 : \text{CO}$ в циркуляционном газе очень высокое и достигает 16—25. Для подобных схем присутствие диоксида углерода в исходном газе вредно, так как увеличивается расход водорода в отделении синтеза метанола, повышается содержание воды в метаноле-сырце и одновременно снижается производительность агрегата. Очистка газа от диоксида углерода в данном случае необходима.

При использовании твердого топлива в качестве сырья для получения метанола требуемое соотношение $\text{H}_2 : \text{CO}$ в технологическом газе может выдерживаться за счет конверсии оксида

углерода водяным паром и дополнительное повышение содержания диоксида углерода в газе нецелесообразно.

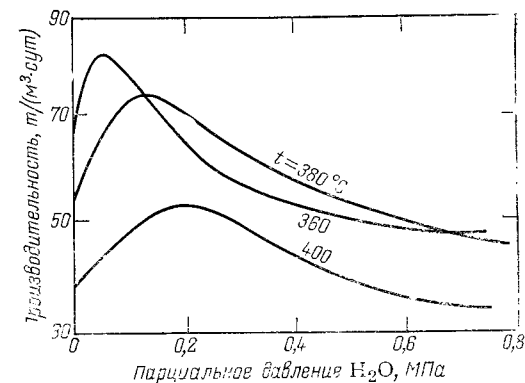
Интересна схема производства метанола с использованием исходного газа, полученного в трубчатых печах паровой конверсией природного газа с дозированием диоксида углерода. Конвертированный газ уже содержит 4,2—5,0% (об.) CO_2 и имеет $f=2,15-2,3$; его можно направлять без очистки непосредственно на синтез метанола. Опыт работы по такому методу дал положительные результаты, а технико-экономический анализ подтвердил предпочтительность его перед схемами, работающими на сырье, полученном другими видами конверсии [9]. Поэтому такая схема находит все большее развитие. Максимально возможная концентрация диоксида углерода в исходном газе определяется техническим (например, автотермичностью работы агрегата) и экономическими факторами. По оценке авторов, при соблюдении необходимого соотношения реагирующих компонентов она находится в пределах 12—14% (об.). Однако необходимо учитывать, что при значительном содержании диоксида углерода возможна коррозия оборудования, в частности — трубопроводов межступенчатой теплообменной аппаратуры, компрессоров. Коррозия усиливается, если в исходном газе присутствуют сернистые соединения.

Пары воды присутствуют в газах синтеза, но концентрация их невелика. Часть их поступает вместе с исходным газом, а основное количество образуется в самом процессе в результате побочных реакций. Естественно предположить, что введение паров воды может снижать содержание примесей в метаноле-сырце за счет сдвига равновесия, например реакции:



или за счет снижения скоростей побочных реакций. Эксперименты показали [94], что введение паров воды не только несколько снижает содержание примесей, но в определенных условиях значительно увеличивает активность катализатора. Установлено, что производительность катализатора меняется в зависимости от содержания паров воды в газах синтеза. В интервале исследованных температур и при давлении 32 МПа максимальное повышение производительности (на 25—45%) наблюдается при парциальном давлении паров воды, равном 0,07—0,17 МПа. При повышении температуры оптимальное содержание паров воды увеличивается (рис. 3.7; парциальное давление CO 3,8 МПа, объемная скорость газа $40 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$). По достижении определенной концентрации паров воды дальнейшее повышение ее тормозит образование метанола вплоть до содержания, характерного для аналогичных условий синтеза при работе на «сухом» газе. Следует отметить, что чем ниже температура процесса, тем уже интервал концентраций паров воды, при котором наблюдается повышение производительности. При увеличении парциального давления оксида углерода эффект влияния паров воды остается

РИС. 3.7. Зависимость выхода метанола от парциального давления паров воды в газе.



примерно таким же: производительность катализатора возрастает пропорционально ее увеличению в зависимости от парциального давления оксида углерода при работе на «сухом» газе. При снижении объемной скорости газа производительность катализатора возрастает под влиянием паров воды тем значительнее, чем больше время контакта газа с катализатором (рис. 3.8; $p_{\text{CO}}=3,8$ МПа, температура 380 °С).

Влияние паров воды на скорость реакции синтеза метанола связано с протеканием параллельных и последовательных побочных реакций (образование эфиров, альдегидов, спиртов) [74]. Об этом свидетельствуют следующие факты. При работе на «сухом» газе содержание побочных продуктов всегда возрастает при повышении температуры, парциального давления оксида углерода и снижении объемной скорости газа. Аналогичные закономерности наблюдаются и при введении паров воды. Таким образом при всех условиях, способствующих реакциям образования побочных продуктов, пары воды замедляют скорости этих реакций, что, видимо, отражается и на скорости образования метанола и в итоге повышает производительность цинк-хромового катализатора.

Из сказанного выше следует, что для достижения максимальной производительности синтез метанола на цинк-хромовом катализаторе необходимо проводить при наибольших давлении и объемной скорости газов, при температуре около 360 °С, соотношении $\text{H}_2:\text{CO}=4$ и более мелком зерне катализатора. В промышленной же практике не всегда целесообразно осуществлять процесс в условиях получения максимального выхода продукта. Например, использование мелкозернистого катализатора создает высокое сопротивление в агрегатах; чрезмерное повышение давления осложняет аппаратное оформление и вызывает рост капитальных вложений; при соотношении $\text{H}_2:\text{CO}=4$ метанол-сырец загрязнен побочными продуктами, что затрудняет его очистку, и т. п. Поэтому при выборе технологического режима в промышленности руководствуются не столько условиями максимальной производительности, сколько технико-экономическими данными и техническими возможностями, так как в итоге именно последние имеют решающее значение.

Кроме того, имеется ряд причин, вследствие которых промышленные агрегаты работают в условиях, отклоняющихся от

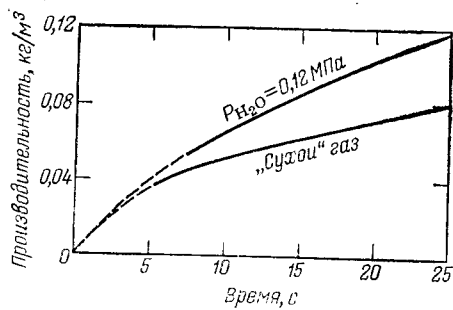


РИС. 3.8. Зависимость выхода метанола от времени контакта.

оптимальных, найденных на основании изучения термодинамики и кинетики процесса и проверенных на опытных установках. Это — несовершенство конструкции насадок колонн синтеза, повышенное содержание в исходном газе каталитических ядов и наличие в нем большого количества инертных компонентов, которые при непрерывной циклической схеме процесса накапливаются в циркуляционном газе, снижая эффективное давление реагирующих компонентов, и др.

Изменение производительности промышленных колонн синтеза метанола в зависимости от технологических параметров исследовалось на агрегатах с несомещенной полочной насадкой колонны (внутренний диаметр 800, 1200 и 1200 мм, высота 12, 12 и 18 м соответственно). Давление в системе менялось от 28,4 до 32,0 МПа, температура по высоте колонны — от 350 до 390 °С [95], температура при поступлении на катализатор первой полки 292 °С.

Наиболее заметно производительность агрегата меняется в зависимости от соотношения $H_2 : CO$ в циркуляционном газе. Так, при повышении $H_2 : CO$ на входе в колонну с 4 до 14 про-

Таблица 3.3. Производительность колонны синтеза при разном соотношении $H_2 : CO$ в циркуляционном газе

Состав исходного газа; 69,3—70,5% (об.) H_2 ; 24,7—25,6% (об.) CO ; 1,4—2,0% (об.) CO_2 ; 0,5—0,7% (об.) CH_4 ; 2,1—3,5% (об.) $N_2 + Ar$

$H_2 : CO$ на входе в колонну	Объемная скорость газа, 10^3 ч^{-1}	Парциальное давление CO , МПа	Состав газа, % (об.)				$H_2 : CO$ на выходе из колонны	Производительность по метанолу-сырцу, т/сут*	
			CO	H_2	CO_2	$CH_4 + N_2$		колонны	1 м³ катализатора
4,0	45,0	4,61	16,9	67,6	1,7	13,8	4,60	117,8	37,40
5,2	43,8	3,90	13,4	70,4	1,0	15,2	6,00	107,0	35,40
6,5	42,5	3,17	10,9	70,9	1,0	17,2	7,50	88,0	30,80
7,5	39,4	2,72	9,6	71,6	0,9	17,9	8,70	78,9	25,45
9,7	37,6	2,25	7,6	73,5	0,7	18,2	12,55	68,6	22,00
12,2	33,4	1,82	6,0	73,9	0,6	19,5	16,63	58,6	18,67
14,0	30,2	1,61	5,3	74,3	0,5	19,9	20,73	53,5	15,10

* В пересчете на объемную скорость газа $40 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$.

Таблица 3.4. Степень превращения оксидов углерода и степень приближения к равновесию при разном соотношении $H_2 : CO$ в циркуляционном газе*

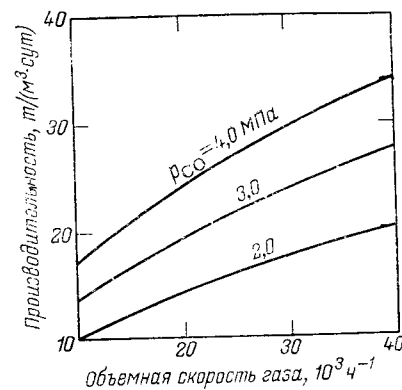
$H_2 : CO$	Состав газа на выходе из колонны, % (об.)							Степень превращения $(CO + CO_2)$ в CH_3OH , % (отн.)	Равновесная концентрация CH_3OH , % (об.)	Равновесная степень превращения CO в CH_3OH , % (отн.)	Степень приближения к равновесию, % (отн.)
	CH_3OH	H_2O	$(CH_3)_2O$	CO	H_2	CO_2	$CH_4 + N_2 + Ar$				
4,6	2,34	0,16	0,09	14,35	66,30	1,46	15,30	12,6	13,20	61,8	17,9
6,0	2,30	0,17	0,09	11,59	69,62	0,78	15,45	16,0	10,67	65,7	21,7
12,7	1,64	0,15	0,06	5,69	72,13	0,49	19,84	19,7	5,87	69,5	27,8
16,5	1,56	0,14	0,06	4,42	72,71	0,49	20,62	23,6	4,70	70,3	33,2
20,8	1,40	0,09	0,05	3,54	73,80	0,29	20,83	24,1	4,07	70,4	34,4

* Состав исходного газа — см. табл. 3.3.

изводительность падает с 117,8 до 53,5 т/сут, т. е. более чем в 2 раза. Абсолютное количество перерабатываемого углеродсодержащего сырья за один проход колонны намного больше при низких соотношениях $H_2 : CO$, однако степень превращения его повышается при увеличении этого параметра. Соотношение $H_2 : CO$ меняется по высоте колонны тем сильнее, чем больше оно на входе в колонну (табл. 3.3 и 3.4). Содержание паров метанола в выходящих газах при примерно одинаковом времени контакта снижается с 2,34% (об.) при низком соотношении до 1,40% при соотношении $H_2 : CO = 14$. Равновесная концентрация метанола в исследованных смесях уменьшается примерно в 3 раза. Равновесная степень превращения оксидов углерода увеличивается незначительно, тогда как степень приближения к равновесию, несмотря на понижение содержания паров метанола в газе, достигает 34,4% (отн.).

Производительность агрегатов синтеза с увеличением объемной скорости газа возрастает, причем наибольший рост производительности наблюдается в интервале $(22-24) \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$. Влияние объемной скорости газа особенно сильно сказывается при повышенных парциальных давлениях оксида углерода (рис. 3.9: размер зерна 9×9 мм, давление 29,4 МПа).

РИС. 3.9. Зависимость выхода метанола в промышленных условиях от объемной скорости газа.



На основании анализа работы промышленных агрегатов установлена эмпирическая зависимость производительности $[q, \text{т}/(\text{м}^3 \cdot \text{сут})]$ цинк-хромового катализатора для зерна размером 9×9 мм при соотношении $\text{H}_2 : \text{CO}$ в циркуляционном газе более 4,5 от объемной скорости газа, содержания инертных компонентов и давления, которая имеет следующий вид:

$$q = K p_{\text{CO}}^m \omega^n \quad (3.1)$$

где K — эмпирический коэффициент; p_{CO} — парциальное давление оксида углерода на входе в колонну, МПа; m — показатель степени, отражающий влияние состава газа, температуры и размера зерна катализатора (для описанных промышленных условий $m=0,65$); ω — объемная скорость газа, ч^{-1} ; n — показатель степени, зависящий в основном от температуры процесса.

Значения n при парциальном давлении CO , равном 3,92 МПа, приведены ниже:

$\omega, 10^3 \text{ ч}^{-1}$	320 °C	340 °C	360 °C	380 °C	400 °C
10	0,5060	0,5160	0,5194	0,4980	0,4350
40	0,4965	0,5120	0,5180	0,5040	0,4680
60	0,4945	0,5090	0,5173	0,5042	0,4685

Эмпирический коэффициент K учитывает влияние теплотеплопередачи в слое катализатора, разность температур зерна и газового потока, особенности насадки колонны, в определенной степени роль диффузионных процессов, а также срок службы катализатора. Влияние размера зерна (B , мм) и температуры газа перед слоем катализатора на первой полке колонны (t' , °C) выражается следующей зависимостью:

$$K = (11,92 - 0,27B) \cdot 10^{-2} - 7,58 (330 - t') \cdot 10^{-4} \quad (3.2)$$

Установленную зависимость (уравнение 3.1) можно использовать для оценки производительности промышленных агрегатов синтеза и для выбора оптимального технологического режима. Однако следует учитывать специфику каждого производства.

Производительность цинк-хромового катализатора можно также определить по номограмме, приведенной в работе [8]. Она построена методом последовательных приближений на основании большого числа данных, полученных в опытных и промышленных условиях. Номограмма позволяет определить производительность катализатора практически при всех технологических параметрах, встречающихся в его эксплуатации.

Опыт эксплуатации заводов и многочисленные проектные и экономические проработки показывают, что с точки зрения экономических показателей оптимальные технологические условия синтеза метанола на цинк-хромовом катализаторе следующие:

Объемная скорость газа, 10^3 ч^{-1}	25—40
Температура (минимально возможная), °C	360—380
$\text{H}_2 : \text{CO}$ в циркуляционном газе	6—9
Содержание инертных компонентов в циркуляционном газе, % (об.)	15—22
Размер зерна катализатора, мм	5×5

Режим синтеза при низких температурах и его влияние на выход метанола

Промышленный синтез метанола из оксидов углерода и водорода при низких температурах (200—300 °C) может быть проведен при разных давлениях. Естественно, при изменении давления меняются и физико-химические свойства реагирующих компонентов (плотность, вязкость, скорость диффузии, способность к адсорбции и т. п.). И хотя общие закономерности процесса образования метанола сохраняются, влияние отдельных технологических факторов на его выход (производительность катализатора), содержание и состав примесей будет различен. С повышением давления при прочих равных условиях увеличивается также равновесное содержание метанола в газе.

В результате исследований последних лет определены три области давлений, при которых осуществляется или намечается к осуществлению промышленный синтез: 3,9—5,9, 8,8—14,7 и 24,5—39,2 МПа. Для каждой из них, как показано выше, предложены свои медьсодержащие катализаторы, различающиеся содержанием меди и составом термостойких добавок. Технологические особенности работы этих катализаторов представляют интерес, так как предпочтительность той или иной схемы во многом зависит от конкретных условий размещения и назначения производства.

Синтез под давлением 3,9—5,9 МПа. Для производства метанола в этом интервале давлений используют медь-цинк-алюминиевые катализаторы. В СССР такой катализатор известен под маркой СНМ-1. Влияние технологических факторов на выход метанола на СНМ-1 исследовано в широком диапазоне параметров в опытных и опытно-промышленных условиях [96].

Как отмечалось ранее (см. гл. 2), образование метанола на катализаторе СНМ-1 в зависимости от температуры проходит в кинетической или переходной области. Максимальная активность катализатора при содержании в газе 5,5—6,5% (об.) CO_2 и соотношении $\text{H}_2 : \text{CO}$, равном 4—6, наблюдается при 255—260 °C температурах. Однако с уменьшением времени контакта (увеличением объемной скорости газа) и соотношения $\text{H}_2 : \text{CO}$ температура, характерная для максимальной производительности катализатора, увеличивается на 10—20 °C (см. гл. 2). Температурная характеристика эксплуатации катализатора СНМ-1 в промышленных условиях на опытно-промышленном агрегате по высоте слоя в зависимости от пробега приведена на рис. 3.10.

Очень высокая активность катализатора в начальный период позволяет работать уже при температуре газа на входе в колонну, равной 210—215 °C. Однако со временем активность катализатора на 1-й полке несколько снижается, поэтому через 5—6 мес работы температуру газа на входе в зону реакции приходится повышать до 225—235 °C. В результате возрастает и температура газа на выходе из колонны.

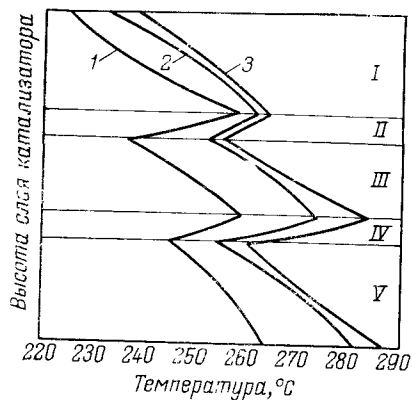


РИС. 3.10. Температура процесса по высоте слоя катализатора СНМ-1:
1 — начало пробега; 2 — середина пробега; 3 — конец пробега; I, III, V — зоны 1, 2 и 3-й полки соответственно; II, IV — зоны ввода холодного газа.

Изменение температуры газа по слоям катализатора с изменением времени пробега различно. В начале работы агрегата увеличение температуры в первом катализаторном слое составляет около 34 °С, во втором — 22 °С и в третьем —

18 °С. По мере старения катализатора перепад температур на первой полке уменьшается до 25 °С, на второй и третьей полках, наоборот, увеличивается соответственно до 30 и 25 °С. Таким образом, зона максимальной скорости реакции по мере старения катализатора смещается к нижележащим слоям. Это объясняется более интенсивной эксплуатацией верхних слоев катализатора по сравнению с нижними в начальный период работы.

Известно, что при синтезе метанола на медьсодержащих катализаторах производительность и особенно продолжительность эксплуатации катализаторов в большей степени зависят от содержания диоксида углерода в циркуляционном газе. По данным работы [97], максимальный выход метанола на медьсодержащих катализаторах наблюдается при содержании диоксида углерода в пределах 4,5—5,5% (об.). Для катализатора СНМ-1 интервал содержания диоксида углерода в циркуляционном газе увеличивается от 5 до 12% (об.). В исследованных условиях выход метанола при содержании CO₂ более 5,0% (об.) действительно снижается, хотя закономерности этого явления, как вид-

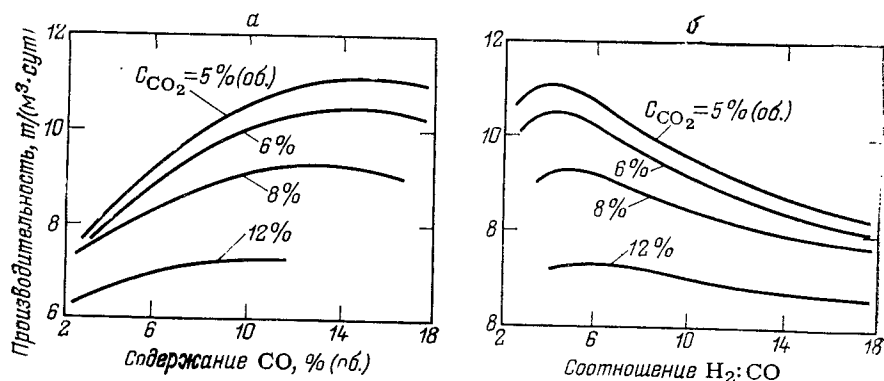


РИС. 3.11. Зависимость производительности катализатора СНМ-1 от содержания оксида углерода (а) и соотношения H₂:CO (б).

но из рис. 3.11 (давление 4,9 МПа, объемная скорость газа 10·10³ ч⁻¹, содержание инертных компонентов 20% об.) более сложны, чем указывается в работе [97]. Во всяком случае влияние диоксида углерода во многом определяется также температурой, содержанием инертных компонентов в газе, сроком службы катализатора и другими факторами. Исходя из этих закономерностей, а также учитывая возможности получения исходного газа, при изучении влияния других факторов на выход метанола в присутствии катализатора СНМ-1 содержание CO₂ в циркуляционном газе не превышало 5% (об.).

Кривые, описывающие зависимость производительности низкотемпературного катализатора от содержания в газе оксида углерода, имеют максимум, положение и величина которого меняются. Так, при содержании в газе CO₂ 5% (об.) и инертных компонентов 20% (об.) максимальный выход метанола достигается при содержании оксида углерода, равном 15—16% (об.). При концентрации диоксида углерода 12% (об.) выход метанола соответствует содержанию СО, равному 5% (об.) (рис. 3.11, а). В исследованных пределах кривые, описывающие зависимость производительности катализатора от соотношения H₂:CO (см. рис. 3.11, б), также проходят через максимум. Наибольший выход метанола наблюдается при 5% (об.) CO₂ и соотношении H₂:CO, равном 3,5—4,5. С увеличением содержания диоксида углерода в газе для получения максимальной производительности соотношение H₂:CO необходимо повышать до 6,0.

В отличие от цинк-хромового медьсодержащие низкотемпературные катализаторы можно эксплуатировать в широких интервалах значений функционала. Это подтверждается эксплуа-

Таблица 3.5. Состав циркуляционного газа при разном соотношении реагирующих компонентов в газе на входе в колонну

Условия процесса: температура 200—280 °С, давление 5 МПа, объемная скорость газа 10·10³ ч⁻¹, производительность 5,6 т/(м³·сут)

№	Содержание в газе, % (об.)					Функционал	Расход исходного газа на 1 т CH ₃ OH, м ³
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄ +N ₂ +Ar	H ₂ :CO		
Газ на входе в колонну							
1	3,6	27,2	56,7	12,5	2,0	1,60	3333
2	5,8	24,5	58,1	11,6	2,4	1,72	3246
3	3,0	25,4	59,9	11,7	2,4	2,00	3150
4	3,2	24,8	60,0	12,0	2,4	2,03	2902
5	3,3	24,4	60,7	11,6	2,5	2,07	2971
Циркуляционный газ*							
1'	10,3	12,6	42,1	35,0	3,3	1,39	—
2'	10,1	11,7	42,2	36,0	3,6	1,47	—
3'	4,1	14,7	42,4	38,8	2,9	2,04	—
4'	4,5	8,7	37,2	49,6	4,3	2,48	—
5'	4,6	8,0	42,7	44,7	5,3	3,02	—

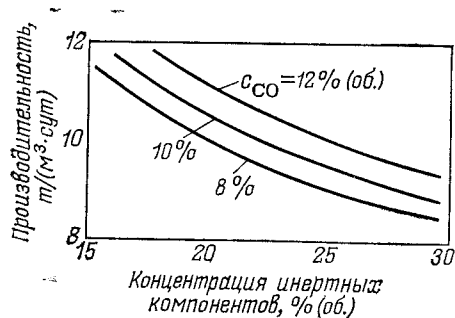


РИС. 3.12. Зависимость производительности катализатора СНМ-1 от концентрации инертных компонентов в циркуляционном газе.

тацией свежесоставленного катализатора СНМ-1 в промышленных условиях. Рассмотрение данных, приведенных в табл. 3.5, показывает, что при функционале в исходном газе менее 2 (соотношение реагирующих компонентов ниже стехиометрического) за счет высокой степени превращения водорода функционал в циркуляционном газе резко снижается и доходит до значения 1,47. При этом в цикле накапливается диоксид углерода и концентрация его достигает 10,3% (об.). При функционале в исходном газе, равном 2,0 значение его в циркуляционном газе становится несколько больше 2. При соотношении реагирующих компонентов в исходном газе выше стехиометрического ($f=2,03$) в циркуляционном газе накапливается водород и функционал всегда возрастает.

В табл. 3.5 приведены составы газов для производства примерно равной производительности (около 14 т CH_3OH в час). При этом из-за высокой степени превращения реагирующих компонентов содержание инертных компонентов в циркуляционном газе повышается. Чем ближе состав исходного газа к оптимальному, тем больше накапливается инертных компонентов в цикле. При функционале в циркуляционном газе, равном 2,5, концентрация инертных компонентов в цикле максимальная — более 49% (об.) и, соответственно, при одинаковой производительности расход исходного газа минимален. С понижением или повышением соотношения реагирующих компонентов в циркуляционном газе против 2,5 увеличивается расход исходного газа (см. табл. 3.5). Отсюда следует, что для максимального выхода метанола с оптимальными экономическими показателями соотношение реагирующих компонентов в исходном газе необходимо поддерживать в пределах 2,01—2,05.

С повышением содержания инертных компонентов в газе производительность катализатора уменьшается (рис. 3.12: объемная скорость газа $10 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$, содержание CO_2 5% об.). Особенно резко это заметно в интервале концентраций ($\text{CH}_4 + \text{N}_2 + \text{Ar}$), равном 15—25% (об.). При более низких концентрациях оксида углерода в циркуляционном газе (менее 8% об.) производительность катализатора с повышением содержания инертных компонентов уменьшается менее резко. Поэтому снижать концентрацию инертных компонентов в газе предпочтительно

при высоком содержании оксида углерода, и для получения максимального выхода метанола концентрацию инертных компонентов в циркуляционном газе необходимо поддерживать на минимально возможном уровне. Однако снижение их содержания сопровождается повышенным расходом газа, а следовательно, вызывает увеличение себестоимости метанола. Поэтому оптимальную концентрацию инертных компонентов в цикле следует выбирать исходя из технико-экономического расчета с учетом всех затрат как на стадии синтеза метанола, так и на стадиях получения и подготовки исходной газовой смеси.

Производительность катализатора зависит также от объемной скорости газа, выбор которой для промышленных агрегатов обусловлен активностью катализатора, составом газа, сопротивлением системы, конструктивными особенностями реактора синтеза и экономическими соображениями.

При увеличении объемной скорости с 6000 до 20000 ч^{-1} производительность катализатора СНМ-1 возрастает, а концентрация метанола в газе на выходе из реактора синтеза снижается (рис. 3.13: давление 4,9 МПа, содержание CO_2 — 8% об., CO — 8% об. и инертных компонентов 20% об.). Причем до объемной скорости $(13—15) \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ производительность катализатора возрастает довольно резко, а далее незначительно. Это объясняется сравнительно высоким содержанием метанола в газе после конденсации при давлении 4,9 МПа. Можно ожидать, что производительность катализатора с ростом объемной скорости газа более $25 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ будет снижаться.

Длительность эксплуатации катализатора практически предопределяет применимость данного образца в промышленности. Активность низкотемпературных катализаторов синтеза метанола снижается во время эксплуатации. Как видно из рис. 3.14 (давление 4,9 МПа, температура 280 °С, объемная скорость газа $10 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$, содержание CO_2 — 5% об., CO — 12% об., инертных компонентов 20% об.), в начальный период эксплуатации (около 90 сут) производительность катализатора СНМ-1 резко па-

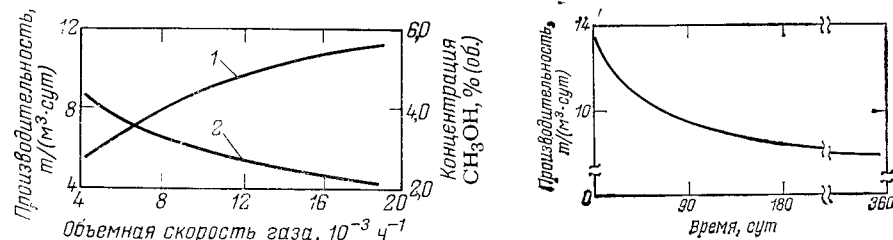


РИС. 3.13. Зависимость производительности катализатора СНМ-1 (1) и концентрации метанола в газе (2) от объемной скорости газа.

РИС. 3.14. Зависимость производительности катализатора СНМ-1 от времени эксплуатации.

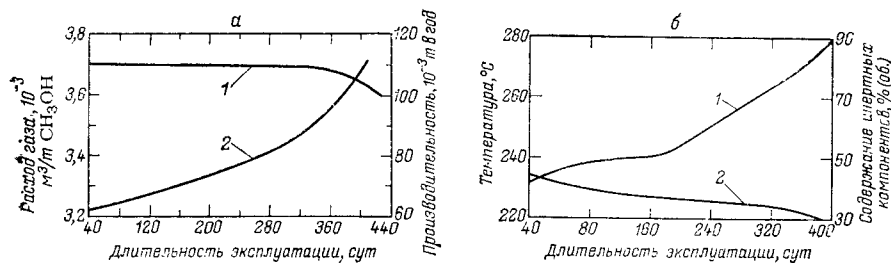


РИС. 3.15. Изменение параметров процесса от длительности эксплуатации катализатора СНМ-1:

а) 1 — производительность агрегата; 2 — расход газа; б) 1 — температура; 2 — содержание инертных компонентов.

дает (до 30% отн.). Затем процесс старения катализатора стабилизуется, и снижение производительности можно принять пропорциональным времени эксплуатации. Общее время эксплуатации катализатора СНМ-1 составляет около 1 года. В промышленной практике необходимо поддерживать постоянную производительность агрегата в течение всего времени эксплуатации. Это достигается изменением технологических параметров процесса во времени при падении активности катализатора, в частности температуры и содержания инертных компонентов. Так, в течение года эксплуатации промышленного агрегата (рис. 3.15, а) производительность, в пересчете на годовую мощность, составляла 110—106 тыс. т в год. За 420 сут работы она снизилась до 100 тыс. т в год, при этом в течение 400 сут эксплуатации за счет изменения технологических параметров процесса расход исходного газа на 1 т метанола увеличился от 3200 до 3700 м³. Таким образом, при производительности производства на 6—10% выше проектной фактический средний расход исходного газа был ниже проектного на 5% (3400 против 3570 м³/т), хотя последние 3 мес эксплуатации катализатора имел место его перерасход.

В данном случае постоянная мощность производства достигалась изменением температуры в реакторе и состава циркуляционного газа (рис. 3.15, б). Во время эксплуатации катализатора температура постепенно повышалась, причем первые 160 сут она не превышала 240 °С. За пробег температура повысилась на 38 °С. Одновременно с повышением температуры медленно снижалось содержание инертных компонентов в циркуляционном газе с 45% (об.) в начальный период и до 25% (об.) к концу. За счет этого увеличивалось парциальное давление реагирующих компонентов с 2,7 до 3,7 МПа. Дальнейшее снижение концентрации инертных компонентов менее 25% (об.) экономически нецелесообразно, так как в исходном газе в специфических условиях данного производства (см. табл. 3.5) она составляет более 11% (об.).

Синтез под давлением 9,8—15,0 МПа. В мировой промышленной практике внедрены производства метанола на низкотемпературных катализаторах под давлением 4,9 МПа мощностью 100—300 тыс. т в год. Дальнейшее повышение производительности сдерживается резким увеличением габаритов оборудования и коммуникаций. В связи с этим разработаны низкотемпературные катализаторы для давлений в цикле синтеза 9,8—29,4 МПа (см. гл. 2), на которых изучено влияние технологических параметров процесса на выход метанола. Закономерности синтеза в основном сохраняются, однако изменение парциальных давлений компонентов и их сжимаемости накладывают на процесс свои особенности.

Температура процесса является одним из важных технологических параметров эксплуатации промышленных производств. При ее повышении производительность всех катализаторов проходит через максимум (рис. 3.16). Рабочая температура синтеза зависит от активности катализатора: чем активнее катализатор, тем при более низкой температуре образуется метанол с приемлемой для промышленных условий скоростью. Оптимальная температура процесса при этом будет также более низкой и для различных катализаторов составит: СНМ-1—260 °С, СНМ-3—270 °С, СНМ-2—280 °С. По минимальной производительности, активной температуры снижается в ряду: СНМ-1 > СНМ-3 > СНМ-2, однако стабильность их возрастает в обратном порядке. Рекомендуется применять эти катализаторы при следующих давлениях: СНМ-1—4,9 МПа, СНМ-3—от 9,8 до 14,7 МПа и СНМ-2—от 19,6 до 29,4 МПа.

Ниже рассмотрено влияние технологических факторов на производительность катализатора СНМ-3.

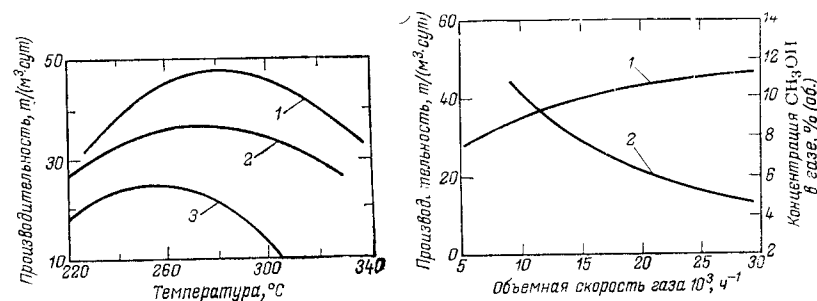


РИС. 3.16. Зависимость производительности катализаторов от температуры: 1 — СНМ-2, $P=24,5$ МПа, $\omega=30 \cdot 10^3$ ч⁻¹; 2 — СНМ-3, $P=14,7$ МПа, $\omega=25 \cdot 10^3$ ч⁻¹; 3 — СНМ-1, $P=4,9$ МПа, $\omega=25 \cdot 10^3$ ч⁻¹.

РИС. 3.17. Зависимость производительности катализатора СНМ-3 (1) и концентрации метанола в газе (2) от объемной скорости газа.

Таблица 3.6. Производительность катализатора СНМ-3 при давлении синтеза 9,8 МПа и содержании инертных компонентов 5% (об.)

Температура, °С	Производительность, т/(м ³ ·сут)	Объемная скорость газа, 10 ³ ч ⁻¹	Содержание в газе, % (об.)			Содержание СН ₃ ОН в газе на выходе, % (об.)	Равновесное содержание СН ₃ ОН, % (об.)	Степень приближения к равновесию, % (отн.)
			СО ₂	СО	Н ₂ :СО			
220	35,21	13,3	5,1	15,3	4,87	7,74	28,13	27,5
240	38,37	13,3	5,4	14,6	5,14	8,43	25,11	33,6
260	39,40	14,0	5,3	15,1	4,94	8,20	21,53	38,1
280	34,34	14,0	4,9	15,8	4,70	7,13	17,12	41,6
300	26,70	14,0	5,0	15,0	5,00	5,56	12,64	44,0

С увеличением температуры от 220 до 300 °С при давлении 9,8 МПа (табл. 3.6) повышается степень приближения к равновесию. Низкая степень приближения к равновесию позволяет проводить процесс с меньшей объемной скоростью газа. Но при проведении процесса в промышленных условиях необходимо отводить тепло реакции образования метанола, т. е. повышать объемную скорость. В то же время повышение кратности циркуляции (увеличение ω) увеличивает расход энергии. В данном случае налицо ряд противодействующих факторов.

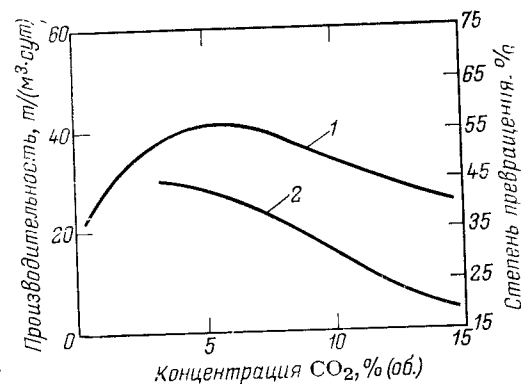
Для определения оптимальной объемной скорости газа при использовании катализатора СНМ-3 исследовано влияние ее на выход метанола в пределах от 8 до 35 · 10³ ч⁻¹. Из полученных данных видно (рис. 3.17: давление 9,8 МПа, температура 260 °С, Н₂:СО=5), что с увеличением объемной скорости газа производительность катализатора возрастает, а содержание метанола в газе уменьшается. Наиболее заметное увеличение производительности наблюдается при повышении объемной скорости газа до (18—20) · 10³ ч⁻¹. С учетом воздействия ряда других факторов, видимо, эта скорость и будет наиболее приемлемой для схем, работающих под давлением 10—15 МПа.

Таблица 3.7. Производительность катализатора СНМ-3 при разном соотношении реагирующих компонентов

Условия процесса: давление 9,8 МПа, температура 260 °С, объемная скорость газа 14 · 10³ ч⁻¹, размер зерна катализатора 5 × 5 мм

Содержание в газе, % (об.)			Н ₂ :СО	Функционал f	Производительность, т/(м ³ ·сут)
СО ₂	СО	Н ₂ +Аг+СН ₄			
5,6	27,1	2,3	2,4	1,80	34,0
5,4	24,6	3,1	2,7	2,05	35,6
5,3	18,8	3,2	3,9	2,80	37,1
5,7	16,6	3,3	4,5	3,08	38,9
6,1	11,6	3,4	6,8	4,11	36,1
6,1	10,6	3,5	7,5	4,41	35,1
5,5	8,7	3,0	9,5	5,44	30,0
4,9	7,5	3,6	11,2	6,38	26,8

РИС. 3.18. Зависимость производительности катализатора СНМ-3 (1) и степени превращения (СО+СО₂) в метанол (2) от концентрации диоксида углерода в газе.



Для разработки экономически более целесообразной схемы важно знать влияние содержания реагирующих компонентов в циркуляционном газе на производительность катализатора. При снижении концентрации оксида углерода в цикле от 23 до 5% (об.) производительность катализатора СНМ-3 (табл. 3.7) проходит через максимум, обусловленный изменением соотношения реагирующих компонентов. Оптимальное значение функционала находится в пределах 2,3—3,5, соотношение Н₂:СО при этом составляет 3,1—4,9.

При увеличении концентрации диоксида углерода в циркуляционном газе производительность катализатора проходит также через максимум (рис. 3.18: давление 9,8 МПа, температура 260 °С, объемная скорость газа 15 · 10³ ч⁻¹, Н₂:СО=5). Наиболее предпочтительное содержание диоксида углерода в цикле составляет 4,5—7,0% (об.). Степень превращения углеродсодержащего сырья в метанол при этом за один цикл находится на уровне 45% (отн.).

Сравнивая зависимости производительности катализатора от параметров процесса под давлением 5 и 10 МПа, можно сделать заключение, что с повышением давления влияние технологических факторов сказывается более заметно.

Синтез под давлением 19,6—29,4 МПа. Увеличение мощности одноагрегатных производств метанола под низким давлением затрудняется созданием и транспортированием крупнобаритного оборудования. В настоящее время разработаны производства метанола под давлением до 10 МПа мощностью до 400 тыс. т в год в одном реакторе [98]. При дальнейшем увеличении единичной мощности агрегатов разумно повышать давление в цикле синтеза.

Ввиду возможности создания в будущем крупных агрегатов метанола, работающих под давлением до 30 МПа на низкотемпературном катализаторе, и целесообразности интенсификации действующих производств путем перевода их с цинк-хромового на медьсодержащие катализаторы, ниже рассмотрен процесс синтеза при высоких давлениях.

Химический состав низкотемпературных катализаторов, применяемых при синтезе метанола и конверсии оксида углерода, идентичен. В связи с этим исследователи, разрабатывающие ка-

тализаторы для конверсии оксида углерода, часто рекомендуют использовать эти же катализаторы при синтезе метанола. Ниже приведены результаты исследований процесса под давлением 29,4 МПа на трех образцах медьсодержащих катализаторов: НТК-2 и НТК-6, предназначенных для конверсии оксида углерода, и СНМ-2, разработанного для синтеза метанола.

Ход зависимостей производительности от температуры для всех трех катализаторов одинаков (рис. 3.19: давление 29,4 МПа, объемная скорость газа $35 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2 : \text{CO} = 5$, содержание CO_2 6% об., инертных компонентов 7% об.). Однако количественные показатели и рабочие диапазоны температур различны. Максимальный выход метанола на катализаторе СНМ-2 составляет $85 \text{ т}/(\text{м}^3 \cdot \text{сут})$, а на НТК-2— $60 \text{ т}/(\text{м}^3 \cdot \text{сут})$. Температурный интервал работы катализатора СНМ-2 лежит в пределах $215\text{—}285^\circ\text{C}$, а НТК-2—в пределах $270\text{—}340^\circ\text{C}$. Следовательно, более активен катализатор СНМ-2. Катализатор НТК-6 работает практически в тех же температурных интервалах, что и цинк-хромовый.

На катализаторе СНМ-2 метанол начинает образовываться в заметных количествах при $200 \pm 10^\circ\text{C}$. До $220\text{—}230^\circ\text{C}$ увеличение производительности характерно для процесса, протекающего в кинетической области. При дальнейшем повышении температуры, по-видимому, все больше сказывается влияние внутридиффузионного торможения, и рост производительности замедляется; затем производительность снижается. О значительном влиянии внутридиффузионного торможения в этом случае свидетельствует и тот факт, что содержание метанола в газовой фазе составляет всего 50—65% от равновесного. Таким образом, наиболее перспективен из изученных катализатор СНМ-2, характеризующийся самой низкой рабочей температурой и максимальной производительностью.

Объемная скорость газа в реальных условиях определяется как активностью катализатора, так и составом реагирующей смеси, давлением, температурой и характеристикой рекуперационного теплообменника. Кроме того, изменение объемной скорости газа влияет на сопротивление системы, а следовательно, и на расход энергии на циркуляцию газа. Поэтому объемная скорость выбирается с учетом всех перечисленных факторов, хотя решающую роль играет влияние ее на производительность катализатора.

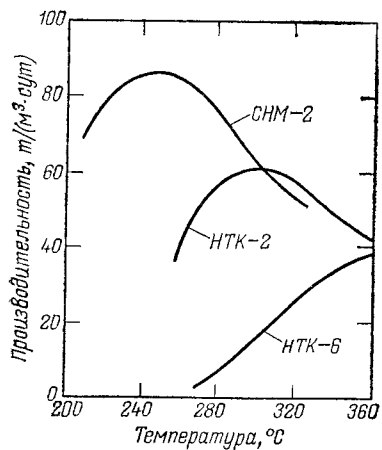


РИС. 3.19. Зависимость производительности катализаторов от температуры.

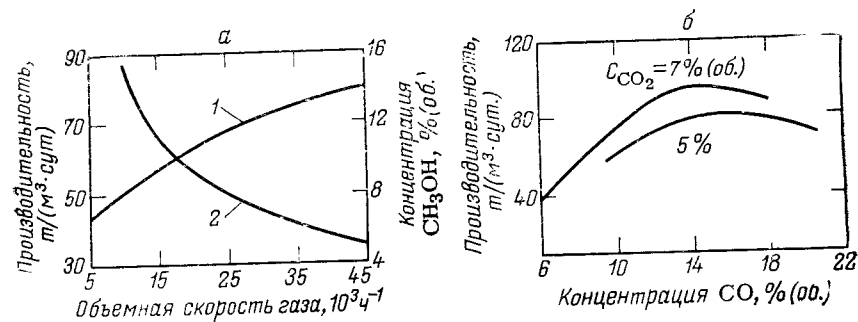


РИС. 3.20. Зависимость производительности катализатора СНМ-2 и концентрации метанола в прореагировавшем газе от объемной скорости газа (а) и концентрации оксида углерода в газе (б):

а) $\text{H}_2 : \text{CO} = 5$, содержание CO_2 6% (об.), инертных компонентов 7% (об.); 1 — производительность; 2 — содержание метанола; б) объемная скорость газа $35 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$, содержание инертных компонентов 6—8% (об.).

Содержание метанола в газе на выходе из реактора при увеличении объемной скорости газа снижается, но производительность катализатора при этом растет (рис. 3.20: давление 29,4 МПа, температура 260°C). Анализ данных показывает, что при синтезе под давлением $\approx 30 \text{ МПа}$ целесообразно объемную скорость газа поддерживать в пределах $(30\text{—}38) \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$.

Максимальный выход метанола при концентрации в газе 5% (об.) CO_2 соответствует содержанию оксида углерода 16% (об.), а при концентрации 7% (об.) CO_2 — $14\div 15\%$ (об.) оксида углерода. Производительность СНМ-2 в сравнимых условиях больше при содержании 7% (об.) CO_2 . Высказанное ранее утверждение [99] о фазовом превращении катализатора, связанном с присутствием диоксида углерода, недостаточно убедительно. Вероятно, нельзя исключить и влияния диоксида углерода через эндотермический процесс его восстановления, в результате чего при протекании основной реакции в кинетической или внутридиффузионной области снижается тепловой эффект процесса и температурный перепад по зерну катализатора и увеличивается степень использования последнего. Этим можно объяснить и повышение оптимального содержания диоксида углерода в реагирующем газе при возрастании производительности катализатора. Так, для катализатора СНМ-1 при 4,9 МПа (а значит, при меньшей производительности) оптимальная концентрация диоксида углерода составляет 4—5% (об.).

Ниже приведены данные, иллюстрирующие зависимость производительности катализатора (q) от соотношения $\text{H}_2 : \text{CO}$ при температуре 260°C , давлении 29,4 МПа, объемной скорости газа $37 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$, содержании CO_2 в газе 7% (об.) и инертных компонентов 6—8% (об.):

$\text{H}_2 : \text{CO}$	3,0	4,1	5,2	5,7	7,5	10,6
q, т/(м³·сут)	70,1	89,1	95,2	91,4	76,1	54,5

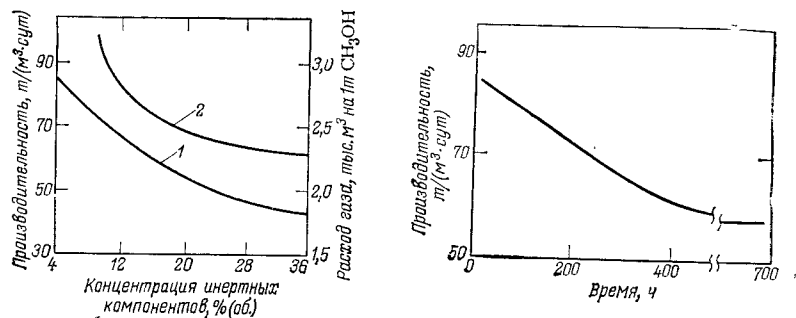


РИС. 3.21. Зависимость производительности катализатора СНМ-2 (1) и расхода газа (2) от концентрации инертных компонентов в циркуляционном газе.

РИС. 3.22. Зависимость производительности катализатора СНМ-2 от длительности опыта.

Аналогичная зависимость получена и для других катализаторов синтеза метанола, в том числе цинк-хромового. Наблюдаемая при соотношениях $H_2 : CO = 4,5-5,0$ максимальная производительность обусловлена, по-видимому, механизмом процесса, однако имеющиеся по этому вопросу мнения противоречивы.

Уменьшение содержания инертных компонентов в исходном газе, как и увеличение содержания их в циркуляционном газе, приводит к снижению удельного расхода сырья (рис. 3.21: давление 29,4 МПа, температура 260 °С, объемная скорость газа $35 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$, $H_2 : CO = 5$, содержание $CO_2 = 5\%$ об.). Но поскольку при повышении содержания инертных компонентов в циркуляционном газе производительность катализатора снижается, для выбора оптимальной их концентрации в цикле синтеза необходимо учитывать и другие факторы. Если состав исходного газа во многом определяется составом сырья и методами его очистки и конверсии, то максимальное содержание инертных компонентов в цикле, кроме того, зависит от активности катализатора, расхода энергии на циркуляцию газа, геометрических параметров аппаратов и газопроводов.

Давление в системе синтеза определяет как аппаратное оформление процесса, так и интенсивность его протекания. С повышением давления, как правило, усложняются разработка и изготовление аппаратов, но оно позволяет уменьшить их габариты и способствует интенсификации процесса.

Таким образом, если при создании высокопроизводительных агрегатов увеличение единичной мощности сдерживается размерами аппаратов, следует прежде всего повышать рабочее давление процесса.

Зависимость производительности катализатора СНМ-2 (q) от давления при 260 °С и содержания CO_2 , CO и H_2 в цирку-

ляционном газе соответственно 5, 15 и 76% (об.) следующая:

Давление, МПа	. . .	20,0	24,5	30,0
q , т/(м³·сут)	. . .	67,0	76,0	84,0

Для установления срока эксплуатации катализатора СНМ-2 периодически определяли его производительность при постоянных технологических параметрах: температуре 260 °С, давлении 30,0 МПа, объемной скорости $(35-37) \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ и содержании в циркуляционном газе 5% (об.) CO_2 , 15% (об.) CO и 76% (об.) H_2 . Сравнивая полученные данные (рис. 3.22) с аналогичными результатами для катализатора СНМ-1 при давлении 5,0 МПа (см. рис. 3.14), можно полагать, что срок эксплуатации катализатора СНМ-2 составит не менее одного года.

Катализатор СНМ-2 можно применять в промышленных условиях в диапазоне давлений от 20 до 30 МПа. Была исследована зависимость выхода метанола от функционала (рис. 3.23: давление 20 МПа, температура 280 °С, объемная скорость газа $25 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$, содержание инертных компонентов 30% об.). Максимальная производительность катализатора [$35 \text{ т}/(\text{м}^3 \cdot \text{сут})$] наблюдается при функционале, равном $\approx 2,5$. При изменении соотношения реагирующих компонентов в интервале от 1,9 до 3,0 производительность катализатора меняется незначительно. При функционале менее 1,9 и более 3,0 выход метанола резко падает.

С повышением функционала степень превращения водорода снижается незначительно (от 94 до 89% отн.), а степень превращения углеродсодержащего сырья повышается и особенно заметно при изменении функционала от 0,5 до 2,0—2,5.

Выход метанола при разных технологических параметрах синтеза на низкотемпературных катализаторах рассчитывается по кинетическим зависимостям, рассмотренным в гл. 2. Для катализатора СНМ-1 производительность может быть также найдена по номограмме и диаграммам, приведенным в работе [8].

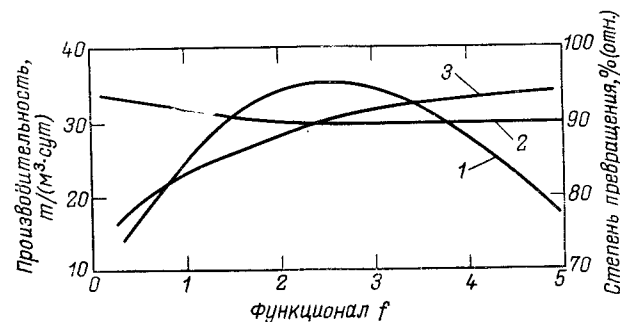


РИС. 3.23. Зависимость производительности катализатора СНМ-2 (1), степени превращения водорода (2) и степени превращения сырья (3) от соотношения реагирующих компонентов.

Таким образом, на основании рассмотренных зависимостей можно рекомендовать следующие технологические параметры синтеза метанола на низкотемпературных катализаторах:

Температура, °С, не более	290
Функционал	
в циркуляционном газе	0,5—5,0
оптимальный	2,5
Содержание инертных компонентов в цикле, % (об.)	15—45
Размер зерна катализатора, мм	5×5

Повышение давления в системе синтеза приводит к увеличению объемной скорости газа, снижению содержания паров метанола в газах циркуляции и некоторому повышению температуры. Например, при давлении 5 МПа объемная скорость газа поддерживается на уровне $10 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$, при 10—15 МПа — $(14—18) \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$, а при 25—30 МПа — $(30—35) \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$.

Исходный газ необходимо практически полностью очищать от соединений серы, содержание в нем диоксида углерода должно обеспечивать концентрацию CO_2 в циркуляционном газе выше 4% (об.).

При проведении синтеза метанола на низкотемпературных катализаторах следует учитывать их повышенную чувствительность к изменению технологических параметров: температуры, состава исходного и циркуляционного газов, что требует соответствующего внимания при эксплуатации катализатора.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА КАЧЕСТВО МЕТАНОЛА-СЫРЦА

Как уже было отмечено, при синтезе метанола на катализаторах наряду с основными реакциями взаимодействия оксидов углерода и водорода протекает большое число последовательных и параллельных реакций, в результате которых получается значительное количество побочных веществ. Это не только отражается на качестве продукта, но значительно ухудшает и показатели процесса, осложняя схему выделения метанола-ректификата и увеличивая расход газового сырья и энергетические затраты.

Установлено, что в синтетическом метаноле-сырце содержится более 50 органических соединений. Это — простые и сложные эфиры, альдегиды, кетоны, формали, ацетали, высшие спирты, карбоновые кислоты, амины. Общее содержание их в пересчете на органические соединения колеблется от 0,3 до 5,2% (масс.) в зависимости от качества сырья, применяемого катализатора и условий процесса (табл. 3.8).

Содержание метанола в метаноле-сырце, получаемом на низкотемпературных медьсодержащих катализаторах, достигает 99,7% (масс.) против 94,8% (масс.) на цинк-хромовом катализаторе. Однако на катализаторе СНМ-1 дополнительно образуются метилэтиловый эфир, пентанол-1, насыщенные углеводо-

Таблица 3.8. Состав метанола-сырца, полученного на разных катализаторах (в % масс.)

Соединение	Катализатор			
	Zn — Cr (30 МПа)	СНМ-2 (25 МПа)	СНМ-3 (15 МПа)	СНМ-1 (5 МПа)
Диметиловый эфир	3,2020	0,5431	0,1363	0,1268
Метилэтиловый эфир	—	—	—	0,0531
Метил- <i>n</i> -пропиловый эфир	0,0160	0,0045	—	0,0204
Изобутилметиловый эфир	0,0120	Следы	0,0008	—
Ацетальдегид	—	Следы	0,0006	0,0020
Диметоксиметан (метилаль)	0,0033	—	—	0,0242
Метилформиат	0,0724	0,4000	0,3868	0,0856
Пропаналь (пропионовый альдегид)	0,0016	—	—	—
Метилацетат + ацетон (пропанон-2)	0,0010	0,0112	0,0052	0,0164
Бутанон-2 (метилэтилкетон)	0,0030	0,0067	0,0084	0,0075
Метанол	96,4619	98,4645	99,0840	99,4700
Бутанол-2	0,0037	0,0286	0,0535	0,0351
Пропанол-1	0,0431	0,2195	0,1277	0,0726
2-Метилпропанол-1 (изобутиловый спирт)	0,1530	0,2406	0,1178	0,0400
Пентанол-3	0,0070	0,0294	0,0302	0,0360
Бутанол-1	0,0140	—	—	—
2-Метилбутанол-4 (изопентиловый спирт)	0,0060	0,0377	0,0336	0,0062
Пентанол-1	—	0,0142	0,0151	0,0041

роды $\text{C}_6—\text{C}_{35}$, парафины (содержание последних достигает 0,04—0,09% масс.). Повышение давления при синтезе метанола и переход от катализатора СНМ-1 к СНМ-2 снижает качество продукта. Особенно резко при этом увеличивается содержание диметилового эфира.

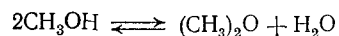
Содержание воды зависит от концентрации диоксида углерода и соотношения реагирующих компонентов в исходном и циркуляционном газах. При синтезе метанола на цинк-хромовом катализаторе содержание CO_2 в цикле не превышает 1,5% (об.), и концентрация воды колеблется в пределах 6—12% (об.). На низкотемпературных катализаторах при содержании в газе до 4—8% (об.) CO_2 концентрация воды в метаноле-сырце составляет 12—20% (масс.).

Содержание и состав микропримесей в метаноле-сырце разных производств зависит от качества сырья и его подготовки, от содержания диоксида углерода в газе, поступающем на синтез, от материала аппаратуры, качества и срока службы катализатора и, наконец, от технологического режима синтеза [8]. Анализ работы производств метанола и исследования родственных процессов позволяют сделать некоторые предположения и вы-

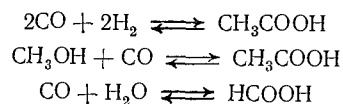
воды о причинах образования примесей и наметить пути снижения их содержания в метаноле-сырце.

Образование примесей может быть связано с протеканием следующих побочных реакций:

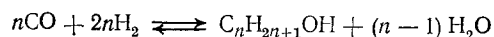
1) диметилловый эфир



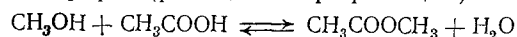
2) органические кислоты



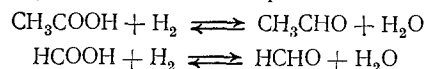
3) спирты



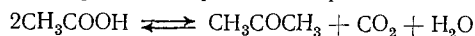
4) сложные эфиры (реакция этерификации)



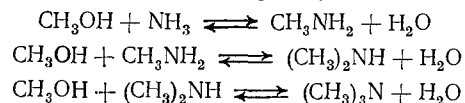
5) альдегиды (восстановление органических кислот)



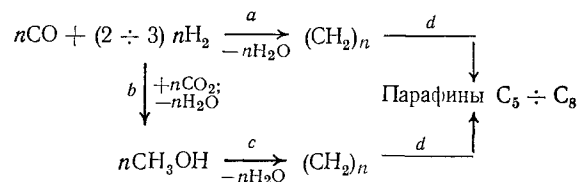
6) кетоны (декарбосилирование органических кислот)



7) амины (аммиак может присутствовать в исходном газе или образоваться из азота и водорода)



8) насыщенные парафиновые углеводороды (полимеризация на стадии *d*)



Как видно, вода образуется, кроме основной реакции восстановления диоксида углерода, почти во всех приведенных выше реакциях.

Наличие сероводорода в синтез-газе влечет за собой появление в метаноле-сырце органических соединений серы, которые ускоряют развитие карбонильной коррозии. Оксид азота (II), который может получаться при определенных условиях на стадии конверсии природного газа, является катализатором образования некоторых сложных органических соединений.

Неоднократными исследованиями установлено, что качество метанола-сырца находится в прямой зависимости от технологических параметров процесса: отношения $\text{H}_2 : \text{CO}$ в циркуляционном газе, объемной скорости газа и температуры [100]. Повышение температуры синтеза как на цинк-хромовом, так и на медь-содержащих катализаторах всегда ухудшает качество метанола-сырца: увеличивается содержание спиртов C_2-C_6 , альдегидов, некоторых эфиров и др. Например, при повышении температуры с 360 до 400 °С содержание непредельных соединений, альдегидов, кислот увеличивается следующим образом:

Показатель	При 360 °С	При 400 °С
Бромное число, г $\text{Br}_2/100$ г CH_3OH . . .	0,0176	0,0698
Содержание альдегидов, % (масс.) . . .	0,0598	0,1220
Кислотное число, мг $\text{NaOH}/\text{г}$ CH_3OH . . .	0,0318	0,0578

Увеличение соотношения $\text{H}_2 : \text{CO}$ в циркуляционном газе всегда сопровождается снижением содержания примесей в метаноле-сырце (эфиров, кислот, альдегидов, непредельных соединений), что видно по изменению перманганатного числа. Этот показатель, хотя и не дает полной характеристики качества продукта (оценивает только содержание примесей, способных окисляться KMnO_4), позволяет предсказать концентрацию основных органических примесей в метаноле-сырце. Обычно при 30 МПа и соотношении $\text{H}_2 : \text{CO} = 5-6$ перманганатное число метанола-сырца составляет 1 мин, а при синтезе на низкотемпературных катализаторах оно значительно выше и колеблется от 5 до 15 мин в зависимости от типа катализатора, срока эксплуата-

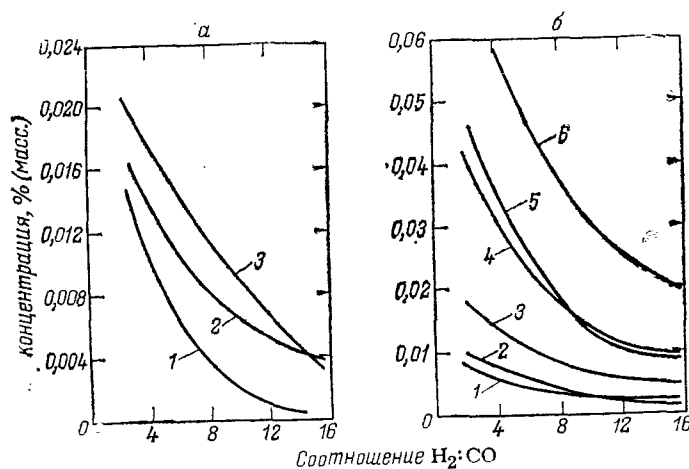


РИС. 3.24. Зависимость концентрации в метаноле-сырце побочных продуктов (а) и спиртов C_2-C_6 (б) от соотношения $\text{H}_2 : \text{CO}$:

а) 1 — метилэтилкетон; 2 — ацетон; 3 — метил-*n*-пропиловый эфир; б) 1 — пентанол-1; 2 — метилбутанол-4; 3 — пентанол-3; 4 — 2-метилпропанол-1; 5 — бутанол-1; 6 — пропанол-1.

ции и условий синтеза. Значительное улучшение качества при работе на цинк-хромовом катализаторе наблюдается при увеличении $H_2:CO$ до 12 и повышенной объемной скорости газа.

Таким образом, для получения требуемого качества метанола-сырца процесс на цинк-хромовом катализаторе следует вести при возможно более низких температурах (360—370 °С), повышенном соотношении $H_2:CO$ в циркуляционном газе (≈ 12) и высокой объемной скорости газа ($\approx 40 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$).

Влияние параметров процесса на содержание примесей в метаноле-сырце при низкотемпературном синтезе под давлением 5 МПа изучалось на опытно-промышленном агрегате (объем катализатора 1,7 м³) и на опытной установке с однорядным изотермическим реактором (объем катализатора 20 см³). Данные получены для периода работы катализатора, характеризующегося наименьшей скоростью снижения активности (примерно середина регламентированного времени эксплуатации). Сырьем служил газ, получаемый парокислородной конверсией природного газа после моноэтаноламиновой очистки. Состав газа корректировали введением в него диоксида углерода и технического водорода.

Увеличение соотношения $H_2:CO$ способствует снижению содержания в метаноле-сырце всех рассматриваемых примесей (рис. 3.24: давление 4,9 МПа, температура 260 °С, объемная скорость газа $10 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$, содержание CO_2 7% об., инертных компонентов 20% об.).

Аналогичные зависимости получены при проведении процесса в однорядном реакторе в изотермических условиях (рис. 3.25:

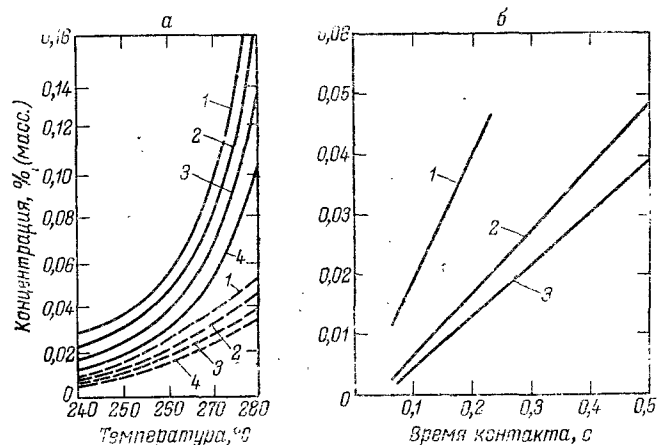


РИС. 3.25. Зависимость концентрации побочных продуктов в метаноле-сырце от температуры и объемной скорости (а) и от условного времени контакта при 280 °С (б):

а) — пропанол-1; — — — пентанол-3; 1 — $\omega = 7,2 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$; 2 — $\omega = 9 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$; 3 — $\omega = 12 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$; 4 — $\omega = 18 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$; б) 1 — метилацетат; 2 — метил-*n*-пропиловый эфир; 3 — метилформиат.

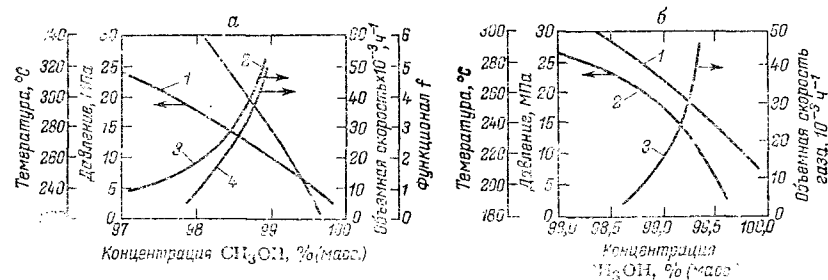


РИС. 3.26. Зависимость концентрации CH_3OH в метаноле-сырце от различных параметров на катализаторах СММ-2 (а) и СММ-3 (б):

а) 1 — $P=25 \text{ МПа}$, $f=2,1$, $\omega=30 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$; 2 — $t=280 \text{ °С}$, $f=2,1$, $\omega=30 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$; 3 — $P=25 \text{ МПа}$, $t=290 \text{ °С}$, $f=2,1$; 4 — $P=25 \text{ МПа}$, $t=280 \text{ °С}$, $\omega=30 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$. б) концентрация CO_2 — 6% (об.), CO — 15% (об.), H_2 — 50% (об.), инертных компонентов — 29% (об.), $\omega=30 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$; 1 — $P=15 \text{ МПа}$; 2 — $t=260 \text{ °С}$; 3 — $P=15 \text{ МПа}$, $t=260 \text{ °С}$.

давление 5 МПа, содержание CO_2 — 8% об., CO — 12% об., H_2 — 67% об.).

Значительное влияние на содержание примесей, в частности спиртов C_2-C_6 , оказывает температура. При ее повышении резко увеличивается содержание в метаноле-сырце пропанола-1, пентанола-3, 2-метилпропанола-1. Так, при времени контакта 0,5 с, соотношении $H_2:CO=5,9$ и содержании CO_2 в газе 8% (об.) повышение температуры с 240 до 280 °С приводит к увеличению концентрации 2-метилпропанола-1 (изобутанола) с 0,005 до 0,105% (масс.). Содержание метилацетата, метил-*n*-пропилового эфира и метилформиата в метаноле-сырце при увеличении условного времени контакта газа с катализатором тоже возрастает (см. рис. 3.25, б).

Рассмотренные закономерности в основном совпадают с аналогичными закономерностями для синтеза метанола на цинк-хромовом катализаторе, рассмотренными выше.

Сравнение результатов, полученных на опытно-промышленном агрегате и на опытной установке, с данными, полученными в изотермическом однорядном реакторе, показывает, что содержание побочных продуктов в метаноле-сырце и в том, и в другом случаях примерно одинаково. Содержание примесей в метаноле-сырце, полученном на катализаторах СММ-3 (при 10 МПа) и СММ-2 (при 20—30 МПа), в количественном отношении меньше, чем при работе на цинк-хромовом катализаторе, и больше, чем при использовании катализатора СММ-1 (при 5 МПа) (см. табл. 3.8). Однако и в этом случае закономерности влияния технологических параметров на качество метанола-сырца аналогичны рассмотренным выше. Так, при повышении температуры и давления всегда снижается содержание основного продукта — метанола, а при повышении соотношения $H_2:CO$ в циркуляционном газе, напротив, улучшается качество метанола-сырца и уменьшается общее содержание примесей (рис. 3.26). Такая же закономерность отмечается и для индивидуальных компонентов,

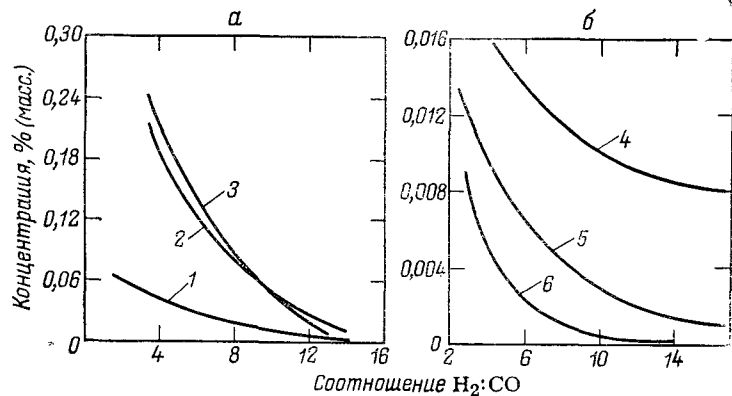


РИС. 3.27. Зависимость концентрации побочных продуктов в метаноле-сырце от соотношения $H_2 : CO$:

1 — бутанол-1; 2 — пропанол-1; 3 — 2-метилпропанол-1; 4 — метилэтилкетон; 5 — метил-ацетат; 6 — метил-*n*-пропиловый эфир.

например высших спиртов и других кислородсодержащих примесей (рис. 3.27: катализатор СМ-3, давление 9,8 МПа, температура 260 °С, объемная скорость газа $15 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$). Хотя уменьшение функционала в циркуляционном газе приводит к некоторому снижению качества метанола-сырца по отдельным примесям, можно использовать газ практически с любым соотношением реагирующих компонентов.

Весьма значительное влияние на содержание побочных продуктов оказывает объемная скорость газа. При ее увеличении (уменьшении времени контакта) общее содержание примесей резко снижается (см. рис. 3.26, кривая 3) и индивидуальных компонентов, например эфиров (рис. 3.28, катализатор СМ-3, давление 10 МПа, температура 260 °С, $f=3$). Последние зависимости говорят о том, что большое число примесей образуется из метанола.

Как видно из изложенного, преимущества низкотемпературного синтеза по качеству метанола-сырца очевидны. Однако

имеется существенный недостаток — образование насыщенных углеводородов. Особенно нежелательно присутствие парафиновых углеводородов C_{18} и выше, которые, обладая низкой температурой плавления, отлагаются на стенках теплообменной аппа-

РИС. 3.28. Зависимость содержания диметилового эфира в метаноле-сырце от объемной скорости газа.

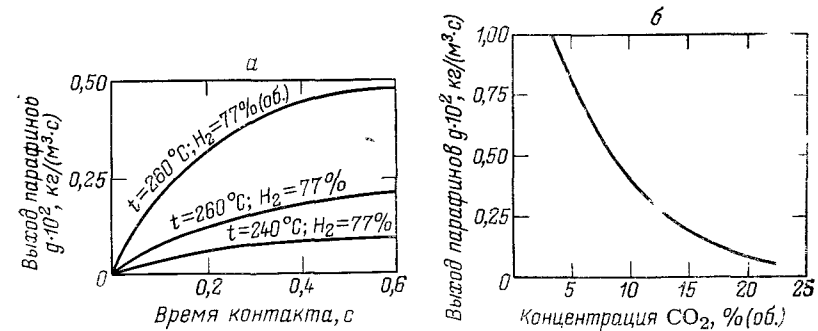
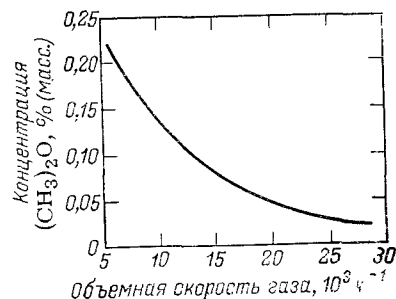


РИС. 3.29. Зависимость выхода парафинов $C_5—C_{10}$ от времени контакта, температуры, концентрации водорода (а) и от содержания диоксида углерода в газе (б).

ратуры, коммуникациях и арматуре (со всеми вытекающими из этого последствиями) [101].

Исследования влияния технологических параметров на образование парафинов при синтезе метанола на катализаторе СМ-1 проведены в проточном однорядном реакторе [102]. Найдено, что скорость образования парафинов в области температур 240—260 °С минимальная. При температурах ниже 220 °С и выше 260 °С выход парафинов возрастает. При повышении давления от 5 до 10 МПа выход парафинов также растет. С уменьшением объемной скорости газа выход парафинов повышается, причем в большей степени при объемных скоростях до $5 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$. Увеличение размера зерна катализатора с 5×5 до 9×9 мм способствует повышению выхода парафинов. Состав исходного газа также влияет на образование насыщенных углеводородов: с повышением восстановительного потенциала газа (т. е. с повышением содержания водорода и оксида углерода) выход парафинов растет, а с повышением окислительного потенциала (т. е. с повышением содержания диоксида углерода) — падает. С повышением содержания в исходном газе водорода на 20% (об.) при содержании CO 12% (об.) и CO_2 5% (об.) и температуре 260 °С выход парафинов увеличивается в 2—3 раза, а при 240 °С выход парафиновых углеводородов от содержания водорода практически не меняется (рис. 3.29, а, давление 5 МПа). При повышении концентрации диоксида углерода от 0,5 до 22,0% (об.) выход парафинов снижается примерно в 40 раз (рис. 3.29, б; давление 5 МПа, температура 240 °С, время контакта 0,11 с, соотношение $H_2 : CO = 3$).

Образование насыщенных углеводородов в процессе синтеза метанола, как отмечалось выше, проходит по двум маршрутам (см. реакции 8). В кинетической области определен характер изменения относительной селективности процесса от времени контакта. Относительная селективность (s) определяется отношением селективности по парафинам к селективности по мета-

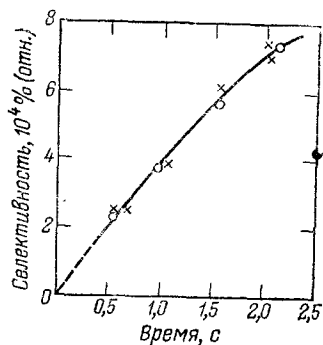


РИС. 3.30. Зависимость относительной селективности процесса от времени контакта:

x — размер зерна катализатора 5×5 мм; о — то же, 9×9 мм.

нолу. Если реализуется параллельный механизм образования парафинов и метанола (стадии *a* и *b*, то относительная селективность при $\tau \rightarrow 0$ должна быть равна конечной величине, отличной от нуля, т. е. $\lim_{\tau \rightarrow 0} s = \text{const} \neq 0$.

Если парафины образуются последовательно (по стадиям *b* и *c*), то $\lim s = 0$.

Установлено, что относительная селективность *s* при времени контакта, стремящемся к нулю, обращается в нуль (рис. 3.30: давление 5 МПа, температура 240 °С). Следовательно, парафины образуются преимущественно по последовательному механизму (стадии *b* и *c*) непосредственно из метанола, а не из оксидов углерода и водорода.

В работе [103] было показано также, что при синтезе метанола на медьсодержащем катализаторе в образовании насыщенных углеводородов участвует метанол.

Полученные экспериментальные данные по образованию парафинов на катализаторе СМ-1 [102] удовлетворительно согласуются с предпосылками, изложенными в работе [104]:

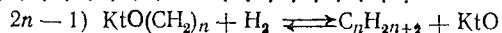
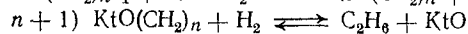
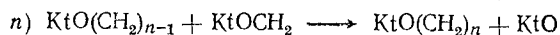
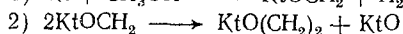
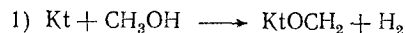
1) адсорбция оксида углерода и водорода происходит как на восстановленных (Kt), так и на окисленных (KtO) центрах поверхности катализатора;

2) адсорбция воды и диоксида углерода происходит только на восстановленных центрах поверхности катализатора (Kt);

3) адсорбция оксида углерода на KtO приводит к образованию метанола, а адсорбция СО на К-центрах — к образованию побочных продуктов (парафинов, высших спиртов); действительно, с повышением содержания диоксида углерода в газе образуются новые окисленные центры KtO, что в итоге увеличивает селективность по метанолу — выход парафинов снижается (см. рис. 3.29, б).

Данные работы [105] также свидетельствуют об образовании углеводородов на перевосстановленной поверхности катализатора СМ-1.

На основании вышеизложенного механизм образования парафинов на поверхности катализатора представляется следующим образом [102]:



Первая стадия определяет инициирование полимеризационной цепи на поверхности катализатора, последующие стадии — рост и обрыв цепей; обратимые реакции в определенных условиях могут приводить к инициированию цепи из углеводородов. В предложенном механизме показано образование собственно углеводородов без учета формирования поверхности катализатора под воздействием реакционной среды (диоксида углерода, воды и др.).

Таким образом, обобщая экспериментальные и литературные данные, можно констатировать, что повышение селективности процесса синтеза метанола, с одной стороны, и развитие побочных процессов, с другой, обусловлены состоянием поверхности катализатора в результате взаимодействия последнего с реакционной средой, а также влиянием технологических условий процесса.

При использовании высокотемпературного цинк-хромового катализатора, на поверхности контакта которого преобладают центры окисленных форм, активированная адсорбция оксида углерода происходит без диссоциации с последующим гидрированием его до метанола. При преобладании под воздействием реакционной среды восстановленных форм протекает диссоциативная адсорбция оксида углерода с последующим образованием CN_2 -групп. Далее интенсивно развиваются побочные процессы взаимодействия компонентов исходного газа, продуктов реакции с CN_2 -группами, что приводит к образованию спиртов C_2 — C_4 , метана, диоксида углерода и воды.

Эти предпосылки согласуются с конденсационным механизмом образования спиртов из метанола с участием CN_2 -групп [106]. Следовательно, в присутствии цинк-хромового катализатора метанол образуется преимущественно на окисленных активных центрах, а спирты, метан, диоксид углерода, вода — на восстановленных.

На низкотемпературных медьсодержащих катализаторах парафины образуются непосредственно из метанола. Содержание их в метаноле-сырце можно свести к минимуму, строго соблюдая технологические условия и используя селективные катализаторы.

Как отмечалось, технологические параметры процесса, влияющие на качество метанола-сырца, взаимосвязаны между собой. Поэтому в промышленных условиях отрицательное воздействие одного можно компенсировать положительным влиянием другого, и при выборе технологического режима синтеза обычно руководствуются не только качеством метанола-сырца, но в основном экономическими факторами. А с экономической точки зрения наиболее целесообразным при синтезе метанола на цинк-хромовом катализаторе под давлением 30 МПа является следующий режим: температура 360—380 °С, соотношение H_2 :СО=6 (циркуляционный газ на входе в колонну), объемная скорость газа $(35\text{—}40) \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$. На низкотемпературных медьсо-

держающих катализаторах при температуре 260—280 °С, давлении 5—30 МПа, объемной скорости газа $(5—35) \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$, функционале $f=0,5—5,0$ получается метанол-сырец, переработка которого в высококачественный метанол-ректификат не встречает затруднений.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНОЛА-СЫРЦА

Происходящая в настоящее время научно-техническая революция в полной мере коснулась и производства метанола. Проектируемые и вновь строящиеся заводы существенно отличаются от введенных в эксплуатацию всего 10—15 лет назад. Совершенствуются все технологические стадии: получение сырья, компримирование, синтез и ректификация. Это, прежде всего, внедрение крупных одноагрегатных автономных по энергии установок мощностью 300, 600 и даже 1000 тыс. т метанола в год, создаваемых с учетом последних достижений техники. Во второй половине 70-х годов вводились производства метанола большой единичной мощности, работающие под низким давлением на медьсодержащих катализаторах. Причем за рубежом более 70% производств построены по технологии английской фирмы ICI, остальные по методу фирмы Lurgi (ФРГ). С введением новых крупных установок происходит постепенный вывод устаревших агрегатов мощностью 35—50 тыс. т в год или их модернизация. Однако конъюнктура на мировом рынке метанола и рост потребности в нем таковы, что старые производства, видимо, останутся еще до 90-х годов. Поэтому ниже рассматриваются технологические схемы как старых, так и новых производств.

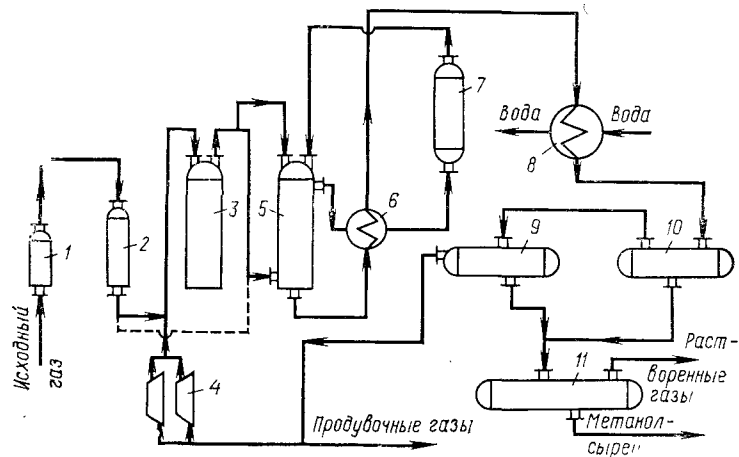


РИС. 3.31. Схема синтеза метанола с несовмещенной колонной и выносным теплообменником:

1, 9, 10 — сепараторы; 2, 3 — фильтры; 4 — компрессор; 5 — колонна; 6 — теплообменник; 7 — электроподогреватель; 8 — холодильник-конденсатор; 11 — сборник.

Процесс получения метанола из оксидов углерода и водорода включает ряд стадий, обязательных для любой технологической схемы синтеза метанола, которые различаются в основном аппаратным оформлением. Газ предварительно очищается от карбониллов железа, соединений серы, частиц масла (в случае использования поршневых компрессоров), затем подогревается до температуры начала реакции и поступает на контактирование.

Синтез метанола на цинк-хромовом катализаторе (5×5 или 9×9 мм) под давлением от 25 до 40 МПа осуществляется в колоннах с совмещенной или несовмещенной насадками и с отводом тепла из катализаторной зоны.

Схема синтеза метанола с несовмещенной насадкой колонны (рис. 3.31) применяется в агрегатах малой и средней мощности. Исходный газ, освобожденный от влаги в сепараторе 1, очищается от карбониллов железа в угольном фильтре 2 и объединяется с циркуляционным газом.

Присутствие в газе карбониллов железа (в основном, пентакарбила железа) обусловлено карбонильной коррозией углеродистой стали, которая при высоком давлении интенсивно протекает при температурах 100—200 °С. Обычно в газе присутствует 3—5 мг/м³ карбониллов железа. При температуре выше 250 °С они разлагаются с выделением мелкодисперсного свободного железа, которое накапливается на поверхности труб верхней части теплообменника и на катализаторе. Мелкодисперсное железо — активный катализатор реакции метанирования, протекающей с большим выделением тепла. Для предотвращения реакции метанирования в теплообменнике поверхность труб межтрубного пространства пассивируют маслом.

В фильтре 3 газовая смесь очищается от масла, и далее она разделяется на два потока. Первый (80—85% отн.) подается в низ колонны синтеза 5 для охлаждения корпуса и предотвращения водородной и карбонильной коррозий. В теплообменнике 6 указанный поток нагревается до температуры начала реакции (300—330 °С) отходящим прореагировавшим газом и через электроподогреватель 7 направляется в колонну синтеза.

Второй поток с температурой 30—35 °С подается в колонну синтеза обычно сверху, вводится в общий поток газа между слоями катализатора (холодный байпас) для поддержания постоянной (360—370 °С) температуры в слоях катализатора. Прореагировавшие газы отдают тепло в теплообменнике 6, охлаждаются с температуры 120—140 до 30—40 °С в холодильнике-конденсаторе 8 и поступают в сепаратор 10. Отделившийся метанол-сырец собирается в сборнике 11 и далее направляется на ректификацию. Циркуляционный газ проходит сепаратор 9, отделяется от капель метанола-сырца, циркуляционным компрессором 4 дожимается до давления синтеза и подается на смешение с исходным газом. Для поддержания постоянной концентрации инертных компонентов в цикле часть циркуляционного газа выводится в виде постоянной продувки.

Наличие в описанной схеме выносных теплообменника и электроподогревателя приводит к большой протяженности ком-

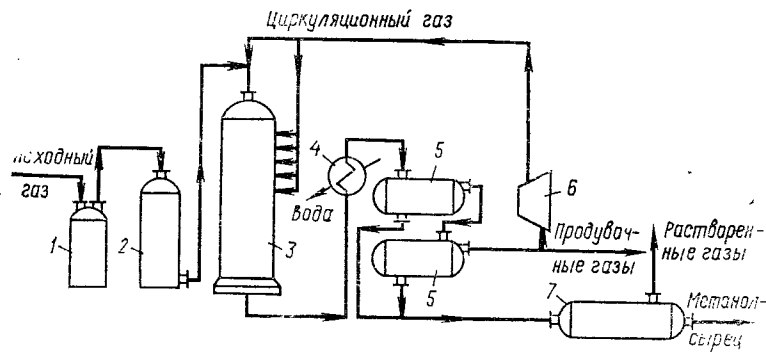


РИС. 3.32. Схема синтеза метанола с совмещенной насадкой колонны: 1, 2 — фильтры; 3 — колонна; 4 — холодильник-конденсатор; 5 — сепараторы; 6 — компрессор; 7 — сборник.

муникаций, высокому гидравлическому сопротивлению системы и потерям тепла в окружающую среду. Перепад давления в этих агрегатах достигает 2,0—2,5 МПа.

В промышленной практике освоены агрегаты синтеза метанола с совмещенной насадкой колонны (рис. 3.32). В отличие от описанной схемы катализатор, теплообменник и электроподогреватель располагаются в одной поковке. Циркуляционный газ обдувает корпус колонны и поступает в теплообменник, который расположен в нижней части аппарата. Электроподогреватель вмонтирован в центральную трубу насадки колонны синтеза. Циркуляция газа осуществляется с помощью турбоциркуляционного компрессора 6.

Обе эти схемы, хотя и не лишены недостатков, были широко распространены в СССР на агрегатах средней мощности. Заданный температурный режим поддерживается в таких схемах введением холодного газа (холодными байпасами). Однако отвод реакционного тепла может быть осуществлен и посторонним теплоносителем с получением пара в котлах-утилизаторах. С этой точки зрения интересны схемы, разработанные фирмами Montecatini (Италия) и Kurr (ФРГ) [8].

Колонна синтеза метанола (диаметр 1000 мм, высота 18 м) в первом случае рассчитана на производительность 160 т метанола-ректификата в сутки. Синтез метанола осуществляется под давлением 40 МПа на цинк-хромовом катализаторе (рис. 3.33). Исходный газ сжимается поршневым компрессором 1 от 1,6 до 40 МПа, очищается от масла в фильтре 2 и направляется в колонну синтеза 3. В нижней части колонны расположен теплообменник, проходя который смешанный газ нагревается до температуры начала реакции за счет тепла газа, выходящего из катализаторной зоны. В верхней части колонны установлен электроподогреватель, работающий только в период пуска колонны.

В катализаторной коробке расположены полки с катализатором и после каждой полки змеевики, в которых при давлении

синтеза циркулирует дистиллированная вода. Эти змеевики в свою очередь соединены со змеевиками котла-утилизатора 4. Таким образом, утилизация тепла реакции проводится по двухконтурной схеме: из зоны синтеза при высоком давлении тепло отводится водой, циркулирующей вследствие разности плотностей; в котле-утилизаторе за счет охлаждения воды высокого давления получают пар. Прореагировавший газ из колонны с температурой около 130 °С выводится в водяные холодильники 6. Метанол-сырец отделяется в сепараторе 5 и собирается в сборнике 7. Циркуляционный газ дожимается до требуемого давления турбокомпрессором 8.

В схеме фирмы Kurr в нижней части колонны синтеза, как в колоннах с совмещенной насадкой, имеется теплообменник для подогрева смешанного газа до температуры начала реакции. В верхней части расположена катализаторная коробка полочного типа, в центре которой установлен пусковой электроподогреватель. Отличие от описанных выше схем состоит в том, что при выходе из зоны катализа конвертированный газ не весь проходит теплообменник. Часть его (около 20—25%) с температурой 370—380 °С выводится из колонны и используется для получения пара в котлах-утилизаторах. Оба потока соединяются перед водяным холодильником-конденсатором. Диаметр колонны 1100 мм и высота 18 м, синтез проводят при давлении 39—40 МПа.

С точки зрения экономической целесообразности схема с отводом тепла реакции предпочтительнее: регулируя расход циркулирующей воды в цикле высокого давления, можно проводить синтез в строго оптимальных температурных условиях. Это дает возможность одновременно с получением пара уменьшить обра-

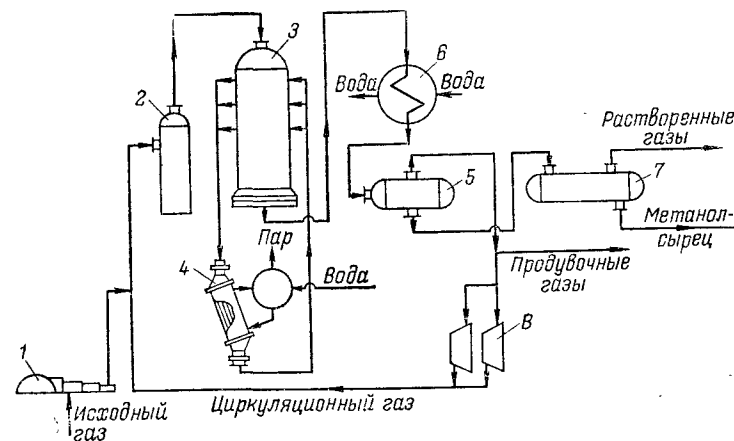


РИС. 3.33. Схема синтеза метанола с отводом тепла реакции из катализаторной зоны:

1 — компрессор; 2 — масляный фильтр; 3 — колонна; 4 — котел-утилизатор; 5 — сепараторы; 6 — холодильник; 7 — сборник; 8 — турбокомпрессор.

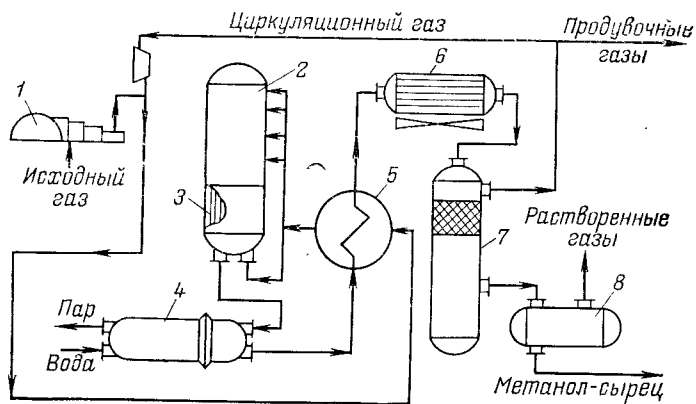


РИС. 3.34. Схема синтеза метанола с паровым котлом-утилизатором на конвертированном газе:

1 — компрессор; 2 — колонна; 3, 5 — рекуперационные теплообменники; 4 — котел-утилизатор; 6 — воздушный холодильник; 7 — сепаратор; 8 — сборник.

зование побочных продуктов, увеличить выход метанола, улучшить условия эксплуатации катализатора, т. е. увеличить срок его эксплуатации. В агрегатах фирмы Кгирр регулирование температуры по высоте катализаторной зоны посторонним теплоносителем не предусматривается.

Нужно отметить, что в крупных агрегатах синтеза метанола температуру в слое катализатора обычно не регулируют посторонним теплоносителем, избегая, видимо, усложнения конструкции аппарата. Можно использовать большое количество низкопотенциального тепла, установив теплообменники (котлы) между газовым теплообменником колонны и конденсатором. Примером такого решения является технологическая схема фирмы BASF (ФРГ), которая приведена на рис. 3.34. Синтез проводят при 25—31 МПа и 360—380 °С на катализаторе фирмы. Схема имеет один агрегат синтеза метанола мощностью 700 т в сутки (240 тыс. т в год). В качестве сырья используется легкий бензин каталитического крекинга нефти.

Исходный газ сжимается турбокомпрессором 1, четвертая ступень которого служит и для дополнительного компримирования циркуляционного газа. Смешанный газ поступает в теплообменник 5, где подогревается теплом газов, отходящих из колонны. Основной поток газа из теплообменника 5 направляется в колонну 2 через встроенный теплообменник 3 и поступает на первую полку колонны. Меньшая часть газа вводится в нее в виде байпасов, в данной схеме в подогретом состоянии. Введение в схему теплообменника 5 позволяет установить котел-утилизатор 4 для получения пара за счет тепла газов, выходящих из катализаторной зоны, проходит, последовательно три ступени теплообмена и затем поступает в воздушные холодиль-

ники-конденсаторы 6. Сконденсированный метанол и вода отделяются в сепараторе 7 и собираются в сборнике 8.

В последние годы получают широкое распространение технологические схемы синтеза метанола на низкотемпературных катализаторах при пониженном давлении. Процесс проводят в основном при 5—10 МПа на трехкомпонентных медьсодержащих катализаторах (размером 5×5 мм) с циркуляцией газа турбоциркуляционными машинами. Для привода компрессора от паровой турбины используют пар, получаемый непосредственно на установке. Процесс производства метанола при низком давлении включает практически те же стадии, что и производство его при высоком давлении. Однако имеются и некоторые особенности.

Исходный газ для синтеза метанола на низкотемпературных медьсодержащих катализаторах должен быть тщательно очищен от каталитических ядов (сера, хлор). В природном газе содержится 10—300 мг/м³ сернистых соединений, а содержание их в газе для синтеза не должно превышать 0,5 мг/м³. Содержание серы при этом в свежем газе (исходный+циркуляционный) должно быть не более 0,15 мг/м³. В связи с этим представляет большой интерес схема синтеза метанола из синтез-газа, отходящего из производства ацетилена, так как сернистые соединения природного газа абсорбируются растворителем ацетилена. Схема производства метанола (рис. 3.35) из синтез-газа компактна и высокоэффективна. Мощность производства определяется ресурсом газа и обычно составляет 100—110 тыс. т в год.

Синтез-газ сжимается турбокомпрессором 1, проходит тонкую очистку от паров растворителя ацетилена в угольном фильтре 2 и смешивается с циркуляционным газом. Для регулирования соотношения реагирующих компонентов в синтез-газ добавляется газ с высоким содержанием водорода (12—16% отн.),

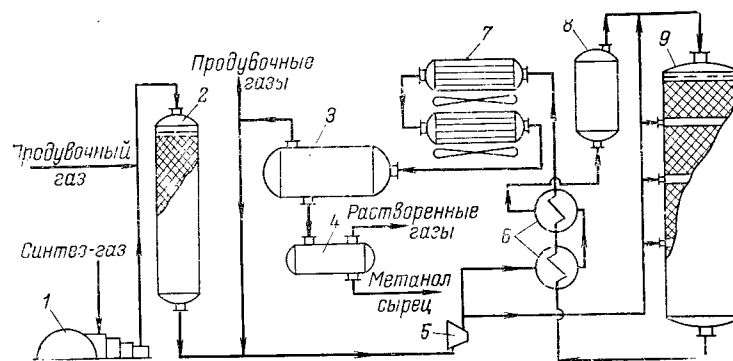


РИС. 3.35. Схема синтеза метанола под давлением 5 МПа:

1, 5 — компрессоры; 2 — фильтр; 3 — сепаратор; 4 — сборник; 6 — теплообменник; 7 — воздушный холодильник; 8 — электроподогреватель; 9 — реактор.

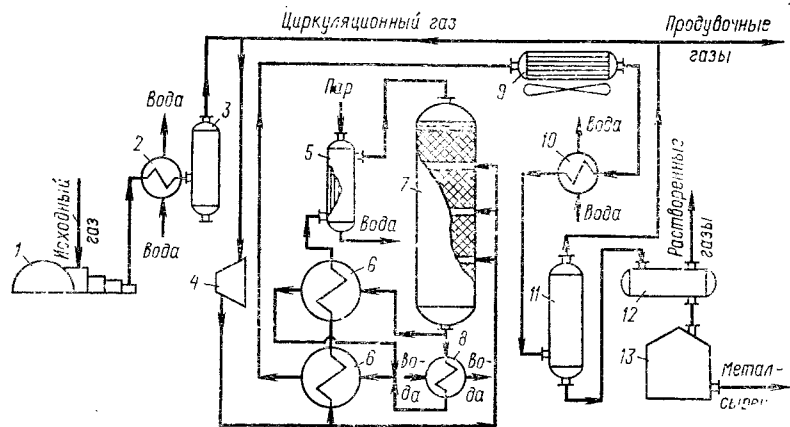


РИС. 3.36. Схема синтеза метанола под давлением 9 МПа:

1, 4 — компрессоры; 2, 10 — холодильники; 3, 11 — сепараторы; 5 — подогреватель; 6 — теплообменник; 7 — реактор; 8 — подогреватель конденсата; 9 — воздушный холодильник; 12 — сборник; 13 — хранилище метанола-сырца.

например продувочный газ из производства метанола под высоким давлением. Циркуляция газа обеспечивается центробежным компрессором 5. Циркуляционный газ через теплообменник 6 и электроподогреватель 8 поступает в шахтный реактор синтеза 9. Отвод тепла реакции производится подачей в слой катализатора холодного газа, который распределяется с помощью специально сконструированных камер смешения.

Температура газа на входе в реактор 205—225 °С, максимальная температура в слое катализатора 290 °С. Выходящий из реактора циркуляционный газ отдает тепло газу, поступающему в реактор в recuperационных теплообменниках 6 и направляется в воздушные холодильники-конденсаторы 7. Сконденсировавшийся метанол, вода и другие побочные продукты отделяются в сепараторе 3. Метанол-сырец из сборника 4 направляется на ректификацию. Циркуляционный газ из сепаратора возвращается на всасывающую линию циркуляционного компрессора 5.

Данную схему можно использовать для получения метанола и из природного газа, предварительно тщательно очистив газ от серы и подвергнув его конверсии метана. Недостатком схемы является применение турбокомпрессоров с электроприводами, что приводит к расходованию электроэнергии до 800—900 кВт·ч/т.

На рис. 3.36 приведена схема синтеза метанола с агрегатом мощностью 300—400 тыс. т в год под давлением 5—9 МПа из газа, полученного конверсией метана в трубчатых печах. Для привода дожимающего и циркуляционного компрессоров используется перегретый пар, полученный непосредственно в агрегате.

Исходный газ давлением 1,2—2,2 МПа компрессором 1 сжимается до давления 5,0—9,0 МПа. Давление до и после компрессора обусловлено схемой подготовки газа и давлением в цикле синтеза метанола. Различные схемы синтеза метанола под давлением 5 и 9 МПа состоит в использовании катализатора: при более высоком давлении применяется несколько менее активный, но более термостойкий катализатор.

Смесь исходного и циркуляционного газов подогревается до температуры начала реакции в recuperационном теплообменнике 6 и поступает в паровой подогреватель 5. Последний используется при разогреве реактора и при нарушениях технологического режима. Нагретый до 205—225 °С циркуляционный газ направляется в шахтный реактор синтеза 7, в котором на медьсодержащем катализаторе протекает процесс образования метанола. Поддержание температуры по слоям катализатора в реакторе осуществляется вводом холодного газа.

Схема производства метанола с агрегатом мощностью 750 тыс. т в год [98] практически не отличается от описанной. Конвертированный газ, полученный паровой конверсией метана в трубчатых печах, двухступенчатым компрессором 2, 4 сжимается от 1,5 до 7,7 МПа и смешивается с циркуляционным газом (рис. 3.37). После каждой ступени компрессора газ охлаждается в холодильниках 3, 5, сконденсировавшаяся влага отделяется в сепараторах 1, 6. Привод ступеней компрессора осуществляется паровыми турбинами, использующими пар давлением 10,4 МПа и температурой 490 °С.

Катализатор (объемом 143 м³) в реакторе условно разделен на 4 слоя, между которыми для поддержания необходимой тем-

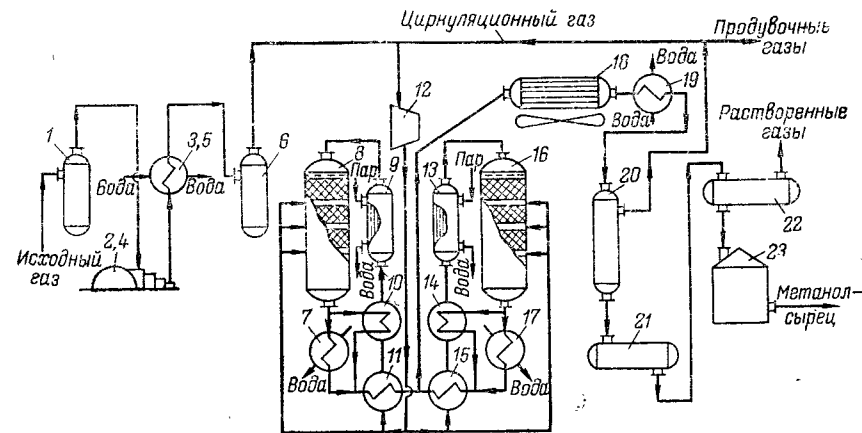


РИС. 3.37. Схема синтеза метанола на агрегате мощностью 750 тыс. т/год:

1, 6, 20 — сепараторы; 2, 4, 12 — компрессоры; 3, 5 — холодильники; 7, 17 — подогреватели конденсата; 8, 16 — реакторы; 9, 13 — паровой подогреватель; 10, 11, 14, 15 — recuperационные теплообменники; 18, 19 — холодильники-конденсаторы; 21 — сборник; 22 — дегазатор; 23 — хранилище метанола-сырца.

пературы вводится холодный газ. Максимальное количество последнего — до 60% от циркуляционного газа, подаваемого в реактор. Тепло прореагировавшего газа, выходящего из колонны синтеза, используется для подогрева питательной воды котлов-утилизаторов в подогревателях 7 и 17 и подогрева газа, поступающего в колонну, в теплообменниках 10 и 14.

При конденсации в метаноле-сырце растворяется значительное количество компонентов циркуляционного газа. Состав и количество растворенных газов определяются параметрами процесса синтеза метанола и приведены в работах [8, 107].

При синтезе метанола под давлением 10 МПа из метанола-сырца при дросселировании выделяется 25—27 м³/т растворенных газов, а при снижении давления в цикле синтеза до 5 МПа их количество снижается до 15—17 м³/т. Состав выделившихся танковых газов можно рассчитать по коэффициентам растворимости с учетом парциального давления компонентов в циркуляционном газе. Поскольку синтез метанола под низким давлением на низкотемпературных катализаторах проводится при повышенной концентрации диоксида углерода, то содержание СО₂ в танковых газах повышается до 40—60% (об.). Обычно после выделения метанола эти газы вместе с продувочными направляются на сжигание в котельные установки.

Производительность действующих агрегатов определяется из материального баланса цикла синтеза и нагрузки по исходному газу, поступающему в агрегат. Как известно из материального баланса, исходный газ расходуется на образование метанола (Q_м), образование воды (Q_в) и побочных продуктов (Q_п). Часть газа выводится из системы для поддержания постоянной концентрации инертных компонентов в цикле синтеза в виде постоянной продувки (Q_{пр}). Незначительная доля растворяется в метаноле-сырце (Q_т). Итак, общий расход равен:

$$Q_{исх} = Q_m + Q_v + Q_p + Q_{пр} + Q_t$$

Поскольку способ вывода инертных компонентов не имеет значения, общее количество выводимого газа будет равно:

$$Q_{пр} = Q'_{пр} + Q_t$$

Известно также, что количество выводимого газа прямо пропорционально количеству поступающих инертных компонентов с исходным газом и обратно пропорционально концентрации инертных компонентов в цикле, т. е.

$$Q_{пр} = \frac{Q_{исх} c_{исх}}{c_{ц}}$$

где Q_{исх} — количество поступающего исходного газа, м³ на 1 т СН₃ОН; c_{исх} — содержание инертных компонентов в исходном и циркуляционном газах.

После преобразования получаем:

$$Q_{исх} = \frac{(Q_m + Q_v + Q_p) \cdot c_{ц}}{c_{ц} - i_{исх}}$$

Расход газа для получения метанола, воды и других побочных продуктов известны из уравнений реакций.

Концентрация побочных продуктов в метаноле-сырце обычно при низкотемпературном синтезе не превышает 0,5% (масс.).

Таблица 3.9. Основные показатели эксплуатации промышленных производств метанола

Показатели	Схемы производства, номер рисунка					
	рис. 3.31	рис. 3.32	рис. 3.33	рис. 3.35	рис. 3.36	рис. 3.37
Мощность одного агрегата, тыс. т в год	40	40	55	110	400	750
Расход природного газа, м ³ /т	1184	1300	1152	3542*	1131	1165
Давление синтеза, МПа	30	30	40	5,0	9,0	9,0
Температура синтеза, °С	320—380	320—380	320—380	210—280	220—290	220—290
Объемная скорость газа, 10 ³ ч ⁻¹	30	33	23	10	9	7
Диаметр реактора синтеза, м	1,0	1,0	1,0	3,6	4,4	4,4**
Объем катализатора, м ³	4,1	3,9	5,25	60	140	286**
Производительность катализатора, т/(м ³ ·сут)	30,0	30,8	31,4	5,5	8,6	7,9
Катализатор	Zn—Cr	Zn—Cr	Zn—Cr	СНМ-1	СНМ-3	СНМ-3
Функционал в исходном газе	2,5	2,15	2,3	2,02	2,5	3,0
в цикле	8,5	6,2	8,0	2,6	11,2	21,2
Содержание СО ₂ в исходном газе, % (об.)	1,5	4,5	1,5	3,7	10,5	7,9
Содержание инертных компонентов в цикле, % (об.)	18,0	25,0	22,0	30,0	16,9	13,8

* Синтез-газ из производства ацетилена.

** Два реактора.

Технологические параметры эксплуатации рассмотренных выше схем синтеза метанола приведены в табл. 3.9. Мощность одной технологической линии в промышленных производствах изменяется в широких пределах. Удельный расход природного газа при этом отличается незначительно и определяется в основном способом подготовки исходного газа. Обращает на себя внимание разница в диаметре реакторов синтеза и соответственно в объеме загружаемого катализатора. Перевод производства метанола на низкотемпературные медьсодержащие катализаторы (см. схемы по рис. 3.35, 3.36 и 3.37) привел к снижению давления в цикле синтеза в 4—8 раз. В связи с этим уменьшение производительности единицы объема катализатора в 4—6 раз, одновременное повышение мощности, например в 10 раз приводит в итоге к увеличению объема катализатора и соответственно реактора в 34 раза. Именно резкое увеличение габаритов оборудования заставляет вести работы в направлении создания низкотемпературного процесса получения метанола при высоких давлениях.

Экономически целесообразно комбинирование схем синтеза метанола с другими производствами [91]. Например, разрабатывается схема получения метанола производительностью 2500 т/сут и аммиака 1360 т/сут по интегральной схеме. Синтез метанола осуществляется на низкотемпературном катализаторе под давлением 9 МПа в четырех реакторах радиального типа. Продувочный газ из производства метанола направляется на получение аммиака. Схема производства энергетически замкнута.

Представляется перспективной схема получения метанола из водорода и диоксида углерода, отходящих из других производств. При этом может использоваться водород из производства уксусной кислоты, а диоксид углерода — из производства аммиака.

АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССА

Одним из основных аппаратов в процессе получения метанола является колонна синтеза. Это — вертикальный аппарат, представляющий собой корпус высокого давления и заполненный насадкой, на колосниковые решетки которой насыпают катализатор, и снабженный газораспределительным устройством для подачи холодного газа. Для измерения и регулирования температуры по слоям катализатора установлены термодпары.

Оптимальным режимом синтеза является изотермический процесс — процесс, протекающий при постоянной температуре; степень приближения реального температурного режима к изотермическому зависит от конструкции насадки колонны.

Полочная насадка несомещенного типа (рис. 3.38, а) проста по конструкции. Газ после теплообменника через центральную трубу насадки поступает на катализатор и проходит последо-

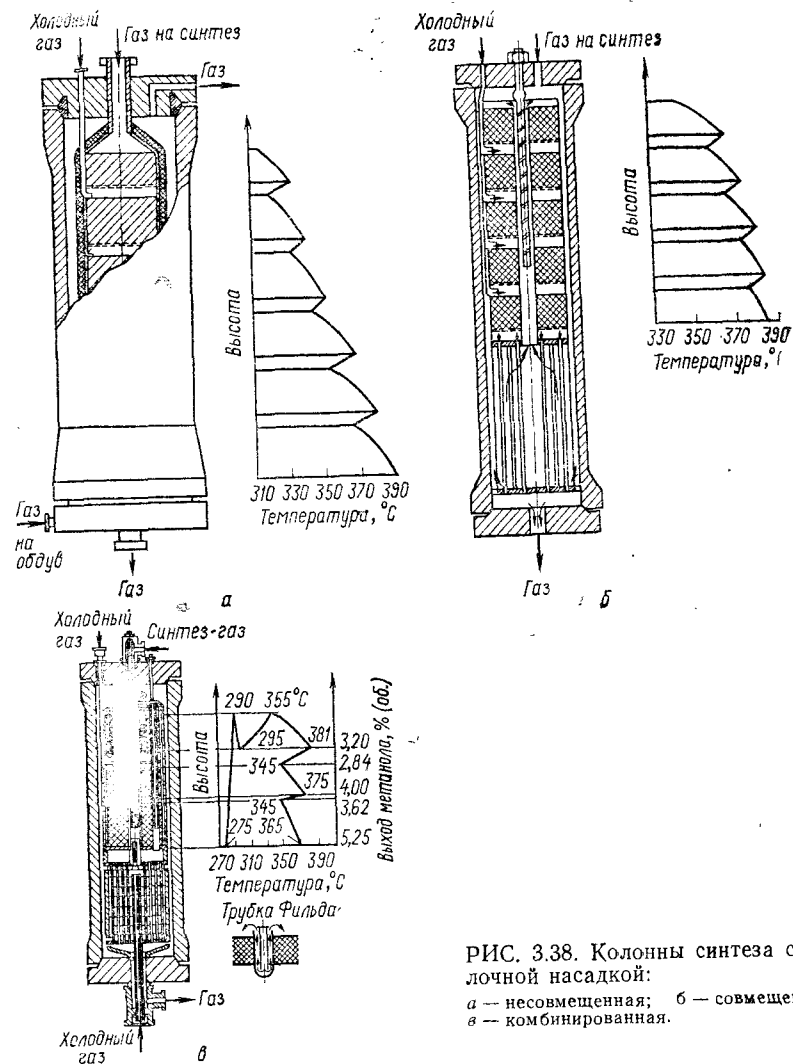


РИС. 3.38. Колонны синтеза с полочной насадкой:
 а — несомещенная; б — совмещенная;
 в — комбинированная.

вательно все полки с катализатором. После каждой полки, кроме последней, предусмотрен ввод холодного газа для регулирования и поддержания оптимальной температуры в колонне. Температура по высоте колонны увеличивается пикообразно; повышение ее в целом связано с экзотермическим тепловым эффектом реакции синтеза, а снижение обусловлено подачей холодного газа.

Более эффективной является колонна с полочной насадкой совмещенного типа (см. рис. 3.38, б). Газ до температуры начала реакции подогревается непосредственно в одной поковке с катализаторной коробкой. Оптимальную температуру поддержи-

вают подачей холодного газа. Температурный режим в данном варианте более стабильный.

Общий недостаток рассмотренных насадок — отличие реального температурного режима от изотермического; температура изменяется пикообразно.

Комбинированная полочная насадка (см. рис. 3.38, в) с дополнительным теплообменником из двойных трубок (трубки Фильда) в верхней части колонны лишена этих недостатков. В такой колонне увеличивается отвод тепла с первых слоев катализатора — зоны наиболее интенсивного выделения тепла (здесь скорость образования метанола максимальная). При введении теплообменных трубок в верхнюю зону катализатора не только улучшаются условия синтеза, но и повышается температура начала реакции. По ходу газа температура меняется следующим образом: газ нагревается в центральной трубе с 275 до 290 °С, во внутренней трубке Фильда — с 290 до 295 °С, а в наружной — с 295 до 335 °С. За счет тепла реакции в зоне катализатора температура газа в полке с трубками Фильда повышается с 335 до 381 °С, поэтому для ее снижения до 345 °С после этой полки подают холодный газ. После катализаторных полок прореагировавший газ поступает в теплообменник. Температура газа на выходе из колонны составляет 120—130 °С. В комбинированной насадке сохраняются преимущества полоч-

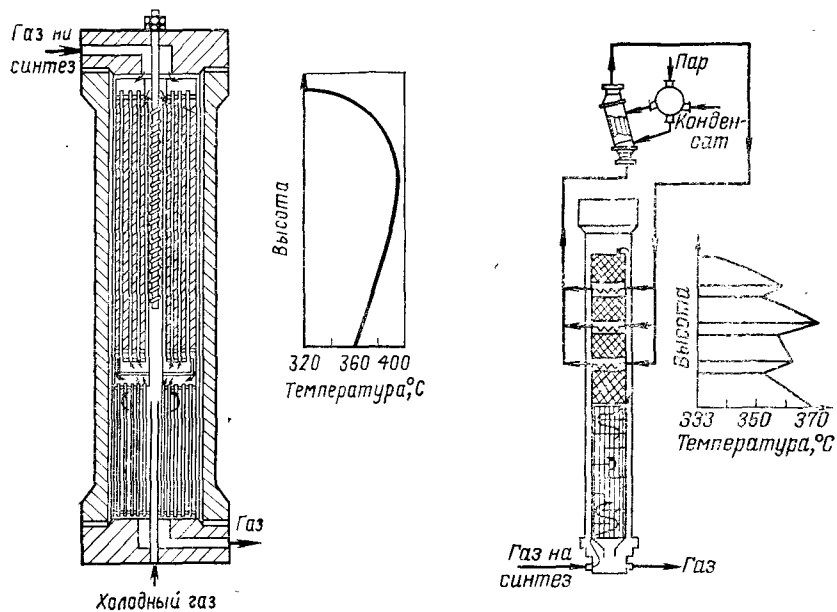


РИС. 3.39. Колонна синтеза с трубчатой катализаторной коробкой.

РИС. 3.40. Колонна синтеза с насадкой совмещенного типа и использованием тепла реакции.

ной конструкции и в то же время создается возможность регулирования температурного режима в узких пределах.

Колонна синтеза с трубчатой катализаторной коробкой — одна из наиболее ранних конструкций, внедренных в производство метанола (рис. 3.39). Температуру в зоне катализатора поддерживают с помощью исходного газа, подаваемого по теплообменным трубкам, которые расположены непосредственно в слое катализатора. Подачей холодного газа можно изменить температуру поступающего газа только до поступления его на катализатор.

В нижней части слоя поддерживается оптимальная температура синтеза. В зоне наиболее интенсивного протекания реакции (примерно в верхней половине слоя катализатора) необходимый отвод тепла не обеспечивается.

Разрабатывают новые конструкции насадок, которые дают возможность поддерживать оптимальный температурный режим в зоне катализа, эффективно использовать тепло реакции; в то же время они остаются несложными в оформлении. Последнее условие важно ввиду создания агрегатов большой мощности, где простота и надежность являются основной гарантией длительной и непрерывной работы агрегата.

На рис. 3.40 показана колонна синтеза с совмещенной полочной насадкой, в которой тепло из зоны реакции отводится посторонним теплоносителем. После каждой полки с катализатором расположены змеевики теплообменника, в которых при давлении синтеза циркулирует и нагревается дистиллированная вода. Горячая дистиллированная вода высокого давления охлаждается затем в котле-утилизаторе, установленном над колонной. Температура по высоте слоя катализатора, как видно из рисунка, практически не меняется. Дополнительно при рекуперации тепла реакции получают технологический пар.

Конструкции колонн синтеза метанола при низком давлении существенно отличаются от описанных выше. Вследствие снижения температуры синтеза до 220—280 °С колонна не имеет насадки. Температурный режим поддерживают подачей холодного газа. В технологических схемах производства метанола, работающих при давлении 5—10 МПа, используют колонну синтеза шахтного типа (рис. 3.41). Размеры аппарата зависят от производительности одного агрегата (диаметр реактора меняется от 3,6 до 4,4 м). Для регулирования температуры в слое катализатора по высоте колонны предусмотрен ввод холодного газа. Смешение холодного газа с основным потоком осуществляется в специальных газораспределителях. Температурная зависимость по высоте слоя катализатора имеет пикообразный характер.

Для проведения синтеза метанола в оптимальном температурном режиме в настоящее время разработаны и эксплуатируются трубчатые реакторы. Катализатор располагается в трубках аппарата, а в межтрубном пространстве отводится тепло реакции дистиллированной водой. Температурный режим реак-

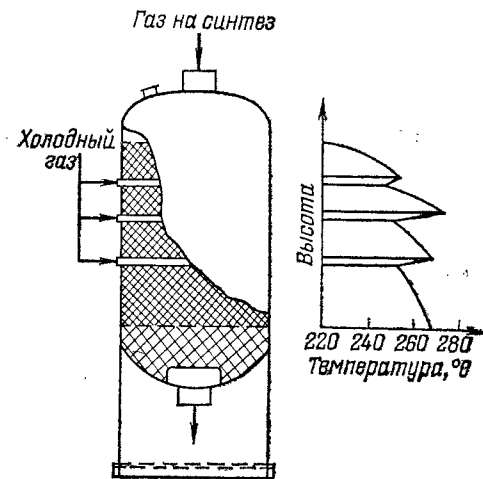


РИС. 3.41. Колонна синтеза шахтного типа.
1 — фарфоровые шары; 2 — катализатор (5×5 мм).

тора практически изотермический, получаемый пар используется на установке. При трубчатой конструкции реактора требуется тщательная загрузка катализатора, чтобы сопротивление трубок было одинаковым. Трубчатый реактор прост в эксплуатации, однако изготовление и ремонт аппарата затруднительны.

Стабильная эксплуатация производства метанола при заданной мощности может быть обеспечена при непрерывной работе всего оборудования, но особенно важна стабильная работа компрессоров. В настоящее время для компримирования и циркуляции газовых смесей используют высокопроизводительные центробежные компрессоры с приводом от электродвигателей или от паровых турбин (пар получают непосредственно в технологической схеме производства метанола).

Производительность компрессоров исходного газа определяется мощностью агрегатов синтеза или всего производства метанола, циркуляционных, кроме того, — принятым режимом синтеза метанола.

В схемах синтеза метанола под давлением 30—40 МПа наряду с турбокомпрессорами применяют поршневые компрессоры. Производительность поршневых компрессоров обычно не превышает 25 тыс. м³/час, поэтому устанавливается несколько (4 или 6-ти) ступенчатых компрессоров. Замена поршневых компрессоров центробежными резко увеличивает производительность установок и снижает себестоимость продукта.

Для циркуляции газа до последнего времени использовали поршневые компрессоры. При внедрении новых конструкций насадок колонны синтеза с низким сопротивлением стали применять центробежные циркуляционные компрессоры, например компрессор ЦЦК-10. Этот компрессор состоит из цельнокованного герметического корпуса высокого давления, внутри которого размещен двенадцатиступенчатый центробежный компрессор и асинхронный трехфазный электродвигатель.

Конденсацию паров метанола на установках с использованием цинк-хромового катализатора обычно проводят в конденсаторах типа «труба в трубе» или погружного типа. В последнее время на крупных одноагрегатных установках как при высоком, так и при низком давлении широко применяют более эффектив-

ные холодильники-конденсаторы воздушного охлаждения. Для охлаждения газа, проходящего внутри оребренных труб, подается воздух, нагнетаемый вентиляторами. Автоматические системы регулирования (поворот лопастей вентиляторов, жалюзи, впрыск воды для увлажнения воздуха) позволяют создать требуемые режимы работы аппаратов в разных условиях. Устройство аппарата и рациональная система подачи охлажденного воздуха обеспечивают высокую эффективность работы, компактность и небольшую металлоемкость его.

Отделение метанола-сырца от циркуляционного газа осуществляется в вертикальных или горизонтальных сепараторах (рис. 3.42). При этом часть метанола оседает под действием гравитационных сил, а капельная и туманообразная жидкость отделяется на специально установленных в верхней части аппарата металлических сетках.

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА

Важнейший экономический показатель производства по той или иной технологической схеме — себестоимость выпускаемого продукта. В ней находит отражение и достигнутый уровень развития техники, и организация производства, а также уровень производительности труда и использование средств производства.

Себестоимость метанола складывается из затрат на сырье и материалы, энергетику, заработную плату, амортизацию, из цеховых, общезаводских и внепроизводственных расходов. В последние годы наблюдается снижение себестоимости метанола-ректификата за счет внедрения крупных, практически полностью автономных по энергии, агрегатов. Технико-экономическое исследование производства метанола показывает, что снижение себестоимости продукта и удельных капитальных вложений при увеличении мощности агрегата происходит неравномерно и только до определенного предела. Наибольший эффект дает увели-

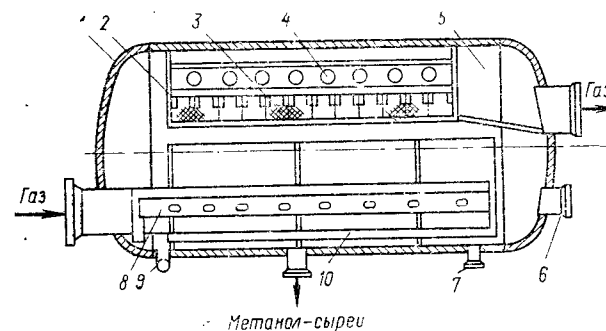


РИС. 3.42. Сепаратор метанола-сырца:

1 — корпус; 2 — каркас-перегородка; 3 — пакет отбойных сеток; 4 — отверстия для выхода газа; 5 — камера для сбора газа; 6 — люк; 7 — штуцер для слива; 8 — труба распределительная; 9 — штуцер для регулятора уровня; 10 — направляющее устройство.

чение мощности до 300 тыс. т в год (себестоимость снижается на 40%, а удельные капитальные вложения на 31%). При дальнейшем увеличении мощности снижение затрат происходит очень медленно. Так, для снижения себестоимости еще на 10% требуется довести мощность агрегата до 1 млн. т в год, т. е. увеличить ее в 3,3 раза.

Одновременно с повышением мощности производства необходимо увеличивать надежность и длительность эксплуатации агрегата без остановок, так как пуск крупнотоннажного агрегата связан со значительными дополнительными материальными затратами сырья и энергетических ресурсов.

Снижение удельных капитальных вложений при увеличении мощности происходит в результате сокращения расхода металла на трубопроводы, газгольдерное и складское хозяйство, расходов на строительство и приборы контроля. Себестоимость метанола снижается за счет создания энергозамкнутого цикла с максимальным использованием тепла, уменьшения эксплуатационных и амортизационных расходов.

Выбор производительности отдельных агрегатов зависит от мощности производства в целом. Например, при мощности производства 800 тыс. т в год экономически целесообразно создавать агрегаты производительностью по 400 тыс. т в год, при мощности 1,5 млн. т в год более благоприятны два агрегата по 750 тыс. т в год каждый, а при мощности 3 млн. т в год — три агрегата по 1 млн. т в год.

С другой стороны, метанол как конечный продукт производства используется многочисленными малотоннажными потребителями, находящимися часто на большом расстоянии друг от друга и от предприятия-поставщика, т. е. плотность потребления метанола невелика. Самый крупный потребитель — производство формальдегида, но масштабы его еще отстают от производства метанола, и, кроме того, плотность потребления формальдегида и продуктов его переработки также невелика. Таким образом, экономия, достигнутая за счет укрупнения — создания агрегата мощностью более 800 тыс. т в год, может быть покрыта затратами на перевозку метанола-ректификата.

Фактическая себестоимость метанола действующих в настоящее время в мировой практике производств колеблется в широких пределах. При переходе к теплоэнергетическим схемам себестоимость метанола-ректификата снижается в 1,5 раза (табл. 3.10). При этом изменяется структура себестоимости (табл. 3.11). Например, в схеме (рис. 3.31) стоимость сырья и энергетических ресурсов примерно одинакова и составляет 80% себестоимости продукта. В то же время в схемах на рис. 3.36 и 3.37 стоимость сырья составляет около 50%, а энергетические затраты — всего лишь 4%. Вообще повышение мощности производства в 2,5 раза от 40 до 100 тыс. т в год (рис. 3.31 и 3.35) снижает себестоимость метанола на 11%. Резкое снижение себестоимости наблюдается при переходе к теплоэнергетической схе-

Таблица 3.10. Сравнительная себестоимость метанола-ректификата и технико-экономические показатели различных схем производства

Показатели	Схемы производства, номер рисунка					
	3.31	3.32	3.33	3.35	3.36	3.37
Себестоимость 1 т метанола-ректификата, %						
сырье и материалы	100,0	76,0	105,6	111,7	75,8	62,5
энергетические затраты	100,0	71,0	61,4	70,1	6,0	6,4
расходы на содержание и эксплуатацию оборудования	100,0	226,6	146,9	86,0	323,2	356,3
заработная плата с начислениями	100,0	157,9	93,7	117,9	25,5	27,4
цеховые расходы	100,0	55,2	75,4	60,4	9,6	10,7
общезаводские расходы	100,0	263,5	87,0	104,5	80,0	80,0
внепроизводственные расходы	100,0	77,1	154,1	100,0	147,5	147,5
Мощность одной технологической линии, %	100,0	100,0	137,5	275	1000	1875
Полная себестоимость 1 т метанола-ректификата, %	100,0	92,1	88,9	89,4	64,0	61,8
Удельные капитальные вложения, %	100,0	94,4	92,9	52,9	101,9	101,9
Приведенные затраты, %	100,0	96,2	89,7	82,4	71,3	69,5
Производительность труда, %	100,0	100,7	186,5	180,9	555,6	694,4

ме (рис. 3.36 и 3.37), при этом значительно уменьшаются энергетические затраты, однако в 3,0—3,5 раза увеличиваются затраты на содержание и эксплуатацию оборудования. Себестоимость метанола-ректификата снижается на 38,2% при увеличении мощности производства от 40 до 750 тыс. т в год.

Удельные капитальные вложения в строительство производства метанола мало зависят от мощности и изменяются всего лишь на 9% при увеличении ее в 10—15 раз (см. табл. 3.10). Резкое снижение капитальных вложений (примерно в 2 раза) наблюдается только в схеме (рис. 3.35) использования синтез-газа, отходящего из производства ацетилена (в основном за счет сокращения затрат на стадии подготовки исходного газа).

Полная оценка затрат на получение метанола определяется приведенными затратами на единицу продукции. Изменение приведенных затрат в разных схемах достигает 30%. Повыше-

Таблица 3.11. Структура себестоимости метанола-ректификата в различных схемах производства

Статья затрат, %	Схемы производства, номер рисунка					
	3.31	3.32	3.33	3.35	3.36	3.37
Сырье и материалы	39,7	32,7	47,2	49,6	46,9	40,2
Энергетические затраты	41,2	31,8	28,5	32,3	3,9	4,3
Заработная плата с начислениями	1,4	2,4	1,5	1,9	0,6	0,6
Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования	8,3	20,5	13,7	8,0	42,0	47,9
Цеховые расходы	5,5	3,3	4,6	3,7	0,8	0,9
Общезаводские расходы	3,0	8,6	2,9	3,5	3,7	3,9
Внепроизводственные расходы	0,9	0,7	1,6	1,0	2,1	2,2
Полная себестоимость	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

ние мощности производства резко увеличивает производительность труда, однако в стоимостном выражении это практически не заметно, так как затраты на заработную плату составляют всего лишь 0,6—2,0% себестоимости продукта.

Для агрегатов малой и средней мощности можно отметить следующие направления снижения себестоимости метанола: повышение степени использования основных фондов за счет мобилизации имеющихся резервов, повышение производительности труда, экономия сырья и материалов и снижение энергетических затрат при эксплуатации производств в оптимальных условиях [108]. Перевод производств метанола при высоком давлении на низкотемпературные катализаторы приводит к увеличению производительности агрегатов и повышению качества метанола-сырца, т. е. достигается лучшее использование основных фондов, снижаются энергетические и сырьевые затраты. Применение воздушного охлаждения при синтезе и ректификации не только снижает сырьевые и энергетические затраты, но и уменьшает опасность загрязнения метанолом водных ресурсов.

В настоящее время создаются производства метанола большой единичной мощности на основе низкотемпературного синтеза под давлением 5—10 МПа. Поскольку в этих схемах (см. рис. 3.36 и 3.37) основные затраты приходятся на сырье (40—47%) и на содержание и эксплуатацию оборудования (42—48%), то для снижения себестоимости метанола необходимо рационально использовать сырье и снижать стоимость оборудования. В приведенных выше производствах исходный газ получают конверсией природного газа в трубчатых печах под давлением. Повышенное содержание остаточного метана и высокая концентрация водорода против оксидов углерода в исходном газе приводит к увеличению расходного коэффициента по сырью. Кроме того, соотношение реагирующих компонентов в цикле выше оптимального. С целью снижения расхода исходного газа и поддержания оптимального состава циркуляционного газа целесообразно применение в отделении подготовки исходного газа высокотемпературной конверсии метана. Высокая температура в конверторе метана позволит увеличить давление в отделении подготовки исходного газа и соответственно приведет к дальнейшему снижению расхода энергии для сжигания свежего газа.

Уменьшение затрат на содержание и эксплуатацию оборудования возможно за счет снижения габаритов оборудования, трубопроводов и коммуникаций, что достигается при осуществлении синтеза на низкотемпературных катализаторах под давлением 25—30 МПа.

Таким образом, одним из путей дальнейшего улучшения технико-экономических показателей производств метанола большой единичной мощности может быть создание схемы получения метанола с использованием высокотемпературной конверсии метана при давлении 5—15 МПа и синтезе метанола под давлением 25—30 МПа на низкотемпературных катализаторах.

СВОЙСТВА МЕТАНОЛА И ЕГО ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

СВОЙСТВА МЕТАНОЛА

Метанол CH_3OH — простейший представитель в гомологическом ряду предельных спиртов; его молекулярная масса 32,042. При нормальных условиях чистый метанол представляет собой бесцветную, легкоподвижную, легколетучую, горючую жидкость с запахом, подобным запаху этилового спирта. В свободном состоянии в природе метанол встречается редко и в незначительных количествах, но его производные содержатся во многих растительных маслах (сложные эфиры), природных красителях, алкалоидах (простые эфиры).

Физические свойства. Метанол при нормальных условиях (0 °С, 0,1013 МПа) имеет следующие характеристики [8, 109]:

Плотность, кг/м ³	810,1
Вязкость, мПа·с	0,793
Диэлектрическая проницаемость	37,92
Температура, °С	
кипения	64,65
затвердевания	−97,70
вспышки	8
воспламенения	13
самовоспламенения	464
Концентрационные пределы взрываемости смеси паров с воздухом, % (об.)	
нижний	6,0
верхний	34,7
Теплота сгорания, кДж/кг	22331

Тройная точка метанола характеризуется температурой −97,71 °С и давлением паров 0,1887 Па. Параметры критического состояния метанола следующие: $T_{кр} = 512,65 \text{ К}$, $P_{кр} = 8,103 \text{ МПа}$, $d_{кр} = 274,73 \text{ кг/м}^3$.

Молекула метанола имеет дипольный момент, равный 1,706D; она склонна к ассоциации, которая объясняется возможностью присоединения водорода гидроксильной группы к неподеленной паре электронов кислорода другой молекулы с образованием водородной связи. Показатель преломления при 20 °С равен 1,3286 и при 45 °С — 1,3188 [110].

В твердом состоянии метанол существует в двух кристаллических формах: орторомбической и моноклинной; переход из одной формы в другую происходит при температуре −115,75 °С. Изменения термодинамических характеристик метанола при фазовых переходах приведены ниже [8]:

Температура, °С	ΔH , кДж/кг	ΔS , Дж/(кг·К)	ΔC_p , Дж/(кг·К)	C_p , Дж/(кг·К)
−115,75	−19,86	126,2	−392,0	—
−97,70	98,91	571,9	679,4	2210,9
64,65	1101,5	—	—	2811,9

Таблица 4.3. Термодинамические характеристики метанола в состоянии насыщения (по температуре) [109]

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{Па}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$V_{\text{пар}}, \text{м}^3/\text{кг}$	$H_{\text{ж}}, \text{кДж/кг}$	$H_{\text{пар}}, \text{кДж/кг}$	$r, \text{кДж/кг}$	$S_{\text{ж}}, \text{кДж/(кг}\cdot\text{К)}$	$S_{\text{пар}}, \text{кДж/(кг}\cdot\text{К)}$
-97,71	0,1887	905,0	2412·10 ²	314,3	1624,3	1310,0	2,766	10,233
-90	0,6319	896,3	7521·10	331,2	1633,8	1302,6	2,860	9,972
-70	9,212	876,4	5722	374,7	1658,4	1283,7	3,085	9,404
-50	8,643·10	856,9	719,5	419,7	1683,3	1263,6	3,297	8,959
-30	4,778·10 ²	838,2	131,8	467,2	1708,7	1241,5	3,498	8,604
-10	2,114·10 ³	819,7	32,13	514,8	1732,6	1217,8	3,688	8,316
0	4,065·10 ³	810,4	17,29	539,3	1744,4	1205,1	3,780	8,191
10	7,432·10 ³	800,6	9,767	564,0	1755,7	1191,7	3,868	8,077
20	1,299·10 ⁴	791,1	5,757	588,9	1766,5	1177,6	3,954	7,972
30	2,180·10 ⁴	781,9	3,525	614,2	1776,6	1162,4	4,040	7,874
40	3,529·10 ⁴	772,2	2,231	639,8	1786,0	1146,2	4,123	7,783
50	5,531·10 ⁴	762,8	1,457	665,7	1794,4	1128,7	4,204	7,697
60	8,414·10 ⁴	752,4	0,9771	691,9	1801,9	1110,0	4,284	7,615
70	1,246·10 ⁵	742,4	0,6717	718,5	1808,4	1089,9	4,362	7,538
80	1,801·10 ⁵	731,5	0,4722	745,5	1814,1	1068,6	4,440	7,465
90	2,546·10 ⁵	720,5	0,3387	773,1	1818,8	1045,7	4,516	7,396
100	3,524·10 ⁵	709,2	0,2475	801,4	1822,8	1021,4	4,593	7,330
110	4,790·10 ⁵	697,4	0,1838	831,5	1826,1	994,6	4,672	7,268
130	8,376·10 ⁵	672,0	0,1063	898,0	1831,4	993,4	4,840	7,155
150	1,384·10 ⁶	643,1	0,06404	958,0	1834,2	876,2	4,983	7,054
170	2,186·10 ⁶	610,1	0,03938	1036,7	1831,5	794,8	5,162	6,955
190	3,308·10 ⁶	569,8	0,02420	1137,7	1817,3	679,6	5,380	6,847
210	4,832·10 ⁶	517,9	0,01427	1251,9	1776,4	524,5	5,616	6,701
230	6,882·10 ⁶	433,8	0,007538	1375,0	1688,3	313,3	5,856	6,479
239,5	8,103·10 ⁶	274,7	0,00364	1532,0	1532,0	0	6,170	6,170

Примечание. Вязкость жидкого метанола на линии насыщения: при 110 °С — 1987·10⁻⁷ Па·с, при 130 °С — 1610·10⁻⁷ Па·с, при 150 °С — 1312·10⁻⁷ Па·с, при 170 °С — 1049·10⁻⁷ Па·с, при 190 °С — 797·10⁻⁷ Па·с, при 210 °С — 570·10⁻⁷ Па·с, при 230 °С — 333·10⁻⁷ Па·с.

Изменение давления насыщенных паров метанола (P), плотности жидкости (ρ), удельного объема пара ($V_{\text{пар}}$), энтальпии пара и жидкости ($H_{\text{пар}}, H_{\text{ж}}$), теплоты изменения агрегатного состояния (r), энтропии ($S_{\text{пар}}, S_{\text{ж}}$) и вязкости жидкости в состоянии насыщения приведены в табл. 4.3.

Влияние температуры и давления на вязкость, теплопроводность и поверхностное натяжение метанола иллюстрируется данными, приведенными в табл. 4.4, 4.5 и 4.6.

При давлениях, больших чем указано в таблицах, вязкость и теплопроводность возрастают значительно. Вязкость η_p/η_0 и теплопроводность λ_p/λ_0 метанола в зависимости от давления при 30 °С выражаются следующими числами [112]:

Давление, МПа	0,098	94,9	189,9	379,6	569,5	759,2
η_p/η_0	1,00	1,47	1,93	2,96	4,13	5,62
λ_p/λ_0	1,00	1,2	1,34	1,56	1,72	1,86

Для газообразного и жидкого состояний метанола при стандартных условиях термодинамические характеристики равны [8, 109, 111]:

	Газ	Жидкость
$\Delta H^{\circ}_{298,15}, \text{кДж/кг}$	-6284,7	-7451
$S^{\circ}_{298,15}, \text{Дж/(кг}\cdot\text{К)}$	7486	3959
$C^{\circ}_{p,298,15}, \text{Дж/(кг}\cdot\text{К)}$	1371	2548
$\Delta G^{\circ}_{298,15}, \text{кДж/кг}$	-5055	-5191
$(G-H^{\circ})/T, \text{Дж/(кг}\cdot\text{К)}$	6289	—

Изменение термодинамических характеристик метанола в газовом состоянии от температуры приведены в табл. 4.1, а теплоемкости в зависимости от давления и температуры — в табл. 4.2.

Таблица 4.1. Термодинамические характеристики метанола в идеальном газовом состоянии [109]

$T, \text{К}$	$\frac{G-H^{\circ}}{T}, \text{кДж/(кг}\cdot\text{К)}$	$H^{\circ}-H^{\circ}_0, \text{кДж/кг}$	$S^{\circ}, \text{кДж/(кг}\cdot\text{К)}$	$C^{\circ}_{p}, \text{кДж/(кг}\cdot\text{К)}$
273,16	6,184	323,1	7,368	1,326
300	6,297	359,5	7,495	1,375
350	6,484	430,8	7,715	1,483
400	6,651	507,9	7,920	1,606
500	6,944	681,2	8,305	1,858
600	7,201	879,0	8,666	2,093
800	7,651	1338,7	9,324	2,488
1000	8,047	1867,9	9,914	2,794

Таблица 4.2. Теплоемкость метанола в жидком и газообразном состояниях [109]

Температура, °С	Теплоемкость при различном давлении (МПа), кДж/(кг·К)										
	0,1	0,5	1,0	4,0	8,0	10	14	20	25	30	50
0	2,39	2,39	2,39	2,39	2,38	2,38	2,38	2,37	2,36	2,36	2,35
20	2,49	2,49	2,49	2,49	2,48	2,48	2,48	2,46	2,45	2,44	2,42
40	2,62	2,62	2,62	2,61	2,60	2,60	2,58	2,56	2,54	2,53	2,50
60	2,78	2,78	2,78	2,77	2,75	2,74	2,72	2,68	2,66	2,64	2,59
80	1,91	2,94	2,94	2,93	2,91	2,89	2,85	2,82	2,80	2,77	2,69
100	1,83	3,14	3,14	3,13	3,10	3,08	3,04	2,98	2,94	2,91	2,81
120	1,79	2,82	3,38	3,37	3,33	3,30	3,26	3,17	3,11	3,06	2,94
140	1,78	2,51	3,58	3,67	3,61	3,57	3,50	3,38	3,30	3,24	3,09
160	1,80	2,30	3,00	4,07	3,99	3,93	3,81	3,61	3,50	3,42	3,26
180	1,82	2,17	2,67	4,70	4,50	4,43	4,23	3,90	3,73	3,64	3,42
200	1,85	2,09	2,44	8,23	5,49	5,30	4,83	4,24	4,01	3,87	3,63
220	1,88	2,05	2,30	5,18	7,25	6,77	5,78	4,69	4,35	4,16	3,85
240	1,91	2,03	2,21	3,81	18,00	9,95	6,98	5,22	4,73	4,49	4,08
260	1,96	2,03	2,16	3,17	7,12	15,70	9,20	5,84	5,16	—	—
280	2,01	2,04	2,14	2,77	4,58	6,69	12,10	6,55	5,64	—	—
300	2,05	2,10	2,14	2,56	3,67	4,54	7,25	7,35	6,17	—	—

* Примечание. Границы перехода от жидкости к газу отмечены чертой.

Таблица 4.4. Коэффициенты динамической вязкости η , теплопроводности λ и поверхностное натяжение σ метанола при атмосферном давлении [109]

$t, ^\circ\text{C}$	$\eta \cdot 10^3, \text{Па}\cdot\text{с}$	$\lambda \cdot 10^4, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н}/\text{м}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\eta \cdot 10^3, \text{Па}\cdot\text{с}$	$\lambda \cdot 10^4, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н}/\text{м}$
-90	8814	—	—	30	505	1992	21,69
-70	3943	2326	—	40	447	1957	20,9
-50	2205	2261	—	50	396	1922	20,1
-30	1399	2190	—	60	348	1885	19,3
-10	946	2122	—	70	11,23	—	—
0	793	2090	24,5	90	11,91	—	—
10	674	2058	23,5	110	12,59	—	—
20	581	2025	22,5				

Таблица 4.5. Коэффициенты динамической вязкости метанола [109]

Температура, $^\circ\text{C}$	Коэффициент динамической вязкости при разном давлении (МПа), $10^7 \text{Па}\cdot\text{с}$									
	0,1	1,0	4,0	8,0	10	14	20	25	30	50
110	125,9	2127	2178	—	—	—	—	—	—	—
120	129,3	1914	1960	2016	2048	2105	—	—	—	—
130	132,7	1743	1783	1836	1865	1919	1995	2065	2127	—
140	136,0	—	1623	1677	1705	1755	1832	1893	1951	—
150	139,4	—	1486	1536	1561	1610	1682	1739	1798	2030
160	142,8	—	1353	1404	1429	1480	1548	1606	1664	1885
170	146,1	—	1217	1276	1302	1355	1425	1483	1539	1754
180	149,4	—	1092	1153	1180	1233	1312	1366	1423	1632
190	152,8	—	970	1038	1069	1124	1202	1260	1317	1521
200	156,1	—	832	923	960	1021	1099	1158	1217	1417
210	159,4	—	—	809	850	919	1005	1066	1121	1317
220	162,7	—	—	764	755	831	925	990	1044	1139
240	169,2	—	—	—	535	656	762	838	903	1098
260	175,8	—	—	—	271	507	640	710	775	983
280	182,2	—	—	—	—	358	543	618	676	883
300	188,7	—	—	—	—	281	452	544	610	797

По данным [111], скорость распространения звука в метаноле при 20°C достигает 1122 м/с, диэлектрическая проницаемость паров при 100°C составляет $1,0057 \cdot 10^{-4}$, коэффициент объемного расширения при 20°C равен $119 \cdot 10^{-5}$.

Кинематический коэффициент диффузии паров метанола при давлении 0,09806 МПа (735 мм рт. ст.) равен [112]:

Температура, $^\circ\text{C}$	В водород	В воздух	В диоксид углерода
0	0,5001	0,1325	0,0880
49,6	0,6738	0,1809	0,1234

Электрическая проводимость метанола определяется в основном наличием в нем примесей, способных ионизироваться, таких, как аммиак, амины, кислоты, соединения серы, металлы и т. д. По данным авторов, метанол-ректификат, выпускаемый

промышленностью, имеет удельную электрическую проводимость $1 \cdot 10^{-4} - 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Метанол смешивается во всех отношениях с водой и многими органическими жидкостями, но плохо смешивается с алифатическими углеводородами. Он хорошо поглощает пары воды, диоксид углерода и некоторые другие вещества, поэтому хранить безводный метанол высокой степени чистоты затруднительно. Следует отметить хорошую растворимость в метаноле большинства газов. Так, растворимость в метаноле компонентов воздуха (в $\text{м}^3/\text{м}^3$, приведенные к нормальным условиям) при парциальном давлении газа, равном 0,1013 МПа, составляет [113]:

	5 $^\circ\text{C}$	10 $^\circ\text{C}$	15 $^\circ\text{C}$	20 $^\circ\text{C}$	25 $^\circ\text{C}$	30 $^\circ\text{C}$	37 $^\circ\text{C}$
Растворимость гелия	—	—	0,0298	0,0313	0,0328	0,0343	0,0364
неона	—	—	0,0413	0,0430	0,0444	0,0459	0,0480
аргона	—	—	0,253	0,250	0,245	0,243	0,240
кислорода	0,299	0,280	0,260	0,237	0,219	0,194	—

При 25°C и 0,1013 МПа растворимость газов в метаноле характеризуется [8] следующими данными ($\text{м}^3/\text{т}$):

Водород	0,10	Метан	0,60
Оксид углерода	0,25	Этилен	2,50
Диоксид углерода	4,00	Ацетилен	10,50

Высокой растворимостью газов в метаноле широко пользуются в промышленной практике, применяя метанол и его растворы в качестве поглотителя для извлечения примесей из технологических газов.

Была изучена растворимость [114] смеси газов в метаноле при давлении 29,4 МПа. Показано, что растворимость компо-

Таблица 4.6. Коэффициент теплопроводности метанола [109]

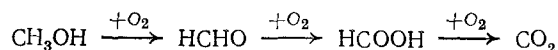
Т, К	Коэффициент теплопроводности при разном давлении (МПа) $\lambda \cdot 10^4, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$										
	0,1	0,5	1,0	4,0	7,5	10	15	20	25	30	40
290	2038	2039	2042	2058	2080	2095	2123	2150	2175	2200	2247
300	2000	2002	2005	2024	2045	2059	2088	2116	2141	2166	2215
310	1964	1967	1970	1989	2012	2026	2055	2082	2108	2133	2182
320	1932	1935	1938	1958	1980	1995	2025	2051	2078	2103	2151
330	1902	1905	1908	1928	1950	1967	1995	2022	2049	2074	2123
340	194	1878	1882	1902	1924	1940	1968	1995	2021	2047	2096
350	204	1854	1857	1876	1898	1914	1943	1970	1996	2021	2072
370	228	1810	1813	1833	1855	1870	1899	1927	1953	1979	2030
390	250	—	1776	1795	1817	1832	1862	1889	1916	1943	1977
410	274	—	1740	1760	1782	1798	1829	1856	1884	1911	1963
430	297	330	—	1725	1750	1766	1797	1826	1855	1881	1936
450	321	347	—	1690	1717	1734	1766	1797	1826	1855	1910
470	346	366	386	—	1678	1698	1733	1767	1797	1827	1885
490	372	387	404	—	—	—	—	1734	1767	1799	1859
530	426	435	445	540	—	—	—	1632	1690	1738	1807
570	482	488	494	548	650	—	—	—	—	—	—

Таблица 4.7. Растворимость компонентов газовой смеси в метаноле-ректификате при давлении 29,4 МПа

Компоненты	Концентрация, % (об.)	Парциальное давление, МПа	Растворимость абсолютная ($a \cdot 10^3$, м ³ /т) и приведенная ($a' \cdot 10^3$) при атмосферном давлении					
			при 12,5 °С		при 30 °С		при 50 °С	
			a	a'	a	a'	a	a'
Водород	74,55	21,92	31,98	0,14	34,68	0,16	38,91	0,17
Оксид углерода	15,00	4,41	11,25	0,25	11,52	0,26	8,10	0,18
Диоксид углерода	4,00	1,176	38,40	3,20	37,20	3,10	28,33	2,36
Метан	4,00	1,176	6,00	0,50	5,08	0,42	4,81	0,40
Азот	2,00	0,588	1,51	0,25	1,49	0,25	1,69	0,28
Кислород	0,20	0,059	0,32	0,54	0,36	0,60	0,53	0,80
Олефины	0,20	0,059	1,62	2,70	1,31	2,19	3,30	5,50
Ацетилен	0,05	0,015	1,50	10,0	1,02	6,82	0,94	6,30

нентов смеси значительно отличается от растворимости в метаноле индивидуальных газов при нормальном давлении. Для наиболее растворимых газов (диоксид углерода, этилен, ацетилен) она уменьшается, для других газов (водород, азот) — увеличивается (табл. 4.7). При разбавлении метанола водой растворимость газов уменьшается.

Химические свойства. Метанол сочетает в себе свойства очень слабого основания и еще более слабой кислоты, что обусловлено наличием алкильной и гидроксильной групп. При действии кислорода воздуха он может окисляться вначале до формальдегида, затем до муравьиной кислоты и диоксида углерода:

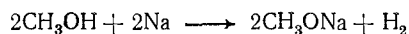


При получении формальдегида окисление проводят на серебряном (или медном) катализаторе при 500—600 °С в паровой фазе. Формальдегид образуется также при дегидрировании метанола:



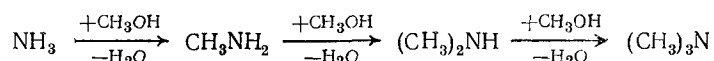
В промышленности формальдегид получают окислительным дегидрированием, при котором протекают обе реакции.

Водород гидроксильной группы спирта может быть замещен действием щелочных металлов с образованием алкоголята:



Алкоголяты стабильны только в отсутствие воды, которая омыляет их до метанола и щелочи.

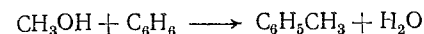
Взаимодействием метанола с аммиаком получают метиламины:



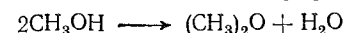
В промышленных условиях этот процесс проводят в паровой фазе в присутствии дегидратирующих катализаторов при температуре 370—400 °С и давлении 6—20 МПа.

Ароматические амины метилируются метанолом в присутствии серной кислоты. Например, при действии метанола на анилин при 200 °С и 3 МПа получают диметиланилин.

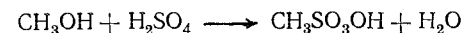
Из метанола и бензола также на катализаторе при температуре 340—380 °С и давлении 3,5 МПа можно получить толуол:



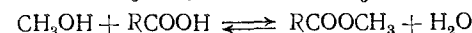
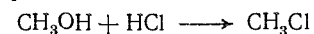
Дегидратацией метанола на катализаторе при повышенных температурах получают диметиловый эфир:



При действии кислот на метанол образуются эфиры; реакция ускоряется в присутствии сильных минеральных кислот. Этот процесс широко используется в промышленной практике для получения метилнитратов, метилсульфатов и других эфиров:



При взаимодействии метанола с галогенводородными кислотами получают метилгалогениды, а с органическими кислотами — метиловые эфиры:



Реакция этерификации никогда не протекает до конца вследствие ее обратимости. Равновесие может быть сдвинуто в сторону образования эфира вводом в реагирующую смесь водоотнимающих компонентов, например серной кислоты, при этом одновременно возрастает скорость протекания реакции.

В парообразном состоянии метанол в присутствии катализатора реагирует с оксидом углерода с образованием метилформиата:



При обычной температуре метанол стабилен, а при температуре 350—400 °С и атмосферном давлении на катализаторе он разлагается на оксид углерода и водород.

СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТАНОЛА

Полученный в промышленности метанол-сырец содержит два основных компонента: метанол и воду. Свойства водно-метанольных растворов значительно отличаются от свойств чистого метанола. Поэтому представляет интерес рассмотреть свойства системы метанол — вода.

По мере увеличения содержания воды в метаноле температура затвердевания растворов понижается [115] до —137 °С.

При этой температуре на диаграмме фазовых превращений наблюдается эвтектическая точка, соответствующая содержанию метанола 93,3% (масс.). Температуры затвердевания растворов $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ по кривым ликвидуса и солидуса приведены в табл. 4.8.

Плотность растворов $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ возрастает с понижением температуры и уменьшается с повышением концентрации метанола при измеряемой температуре (табл. 4.9).

Таблица 4.8. Температура затвердевания растворов $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$

Концентрация метанола, % (масс.)	Температура затвердевания, °С		Концентрация метанола, % (масс.)	Температура затвердевания, °С	
	ликвидус	солидус		ликвидус	солидус
10	-7,5	-8,0	80	-102,5	-132,0
20	-18,5	-20,3	85	-115,0	-137,0
30	-31,0	-35,0	90	-128,0	-137,0
40	-40,7	-54,0	95	-121,8	-132,0
60	-72,5	-96,0	97,5	-109,0	-113,0
70	-87,0	-116,0	100	-97,8	-97,8

Таблица 4.9. Плотность растворов $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ при разной температуре [113, 116]

Концентрация метанола, % (масс.)	Плотность, кг/м ³					
	-30 °С	0 °С	10 °С	30 °С	40 °С	60 °С
10	—	984,2	983,4	979,4	975,0	963,5
20	—	972,5	970,0	962,5	956,7	945,0
30	—	960,4	956,0	944,2	938,3	926,0
40	959,5	945,9	940,3	925,0	920,0	906,1
50	943,4	928,7	922,1	905,0	900,0	884,4
60	925,0	909,0	901,8	883,5	878,3	860,9
70	907,3	886,9	879,4	861,0	854,0	835,5
80	887,0	863,4	855,1	836,1	828,0	808,3
90	864,0	837,4	828,7	809,0	800,0	780,0

Таблица 4.10. Относительные плотности растворов $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ [113]

Концентрация метанола, % (масс.)	d_{4}^{20}	Концентрация метанола, % (масс.)	d_{4}^{20}	Концентрация метанола, % (масс.)	d_{4}^{20}	Концентрация метанола, % (масс.)	d_{4}^{20}
0	0,9982	20	0,9666	48	0,9196	75	0,8592
1	0,9965	23	0,9622	50	0,9156	78	0,8518
2	0,9948	25	0,9592	53	0,9094	80	0,8469
3	0,9931	28	0,9546	55	0,9052	83	0,8394
4	0,9914	30	0,9515	58	0,8988	85	0,8340
5	0,9896	33	0,9466	60	0,8946	88	0,8258
7	0,9863	35	0,9433	63	0,8879	90	0,8202
10	0,9815	38	0,9381	65	0,8834	93	0,8118
13	0,9768	40	0,9345	68	0,8763	95	0,8062
15	0,9740	43	0,9290	70	0,8715	98	0,7976
18	0,9696	45	0,9252	73	0,8641	100	0,7917

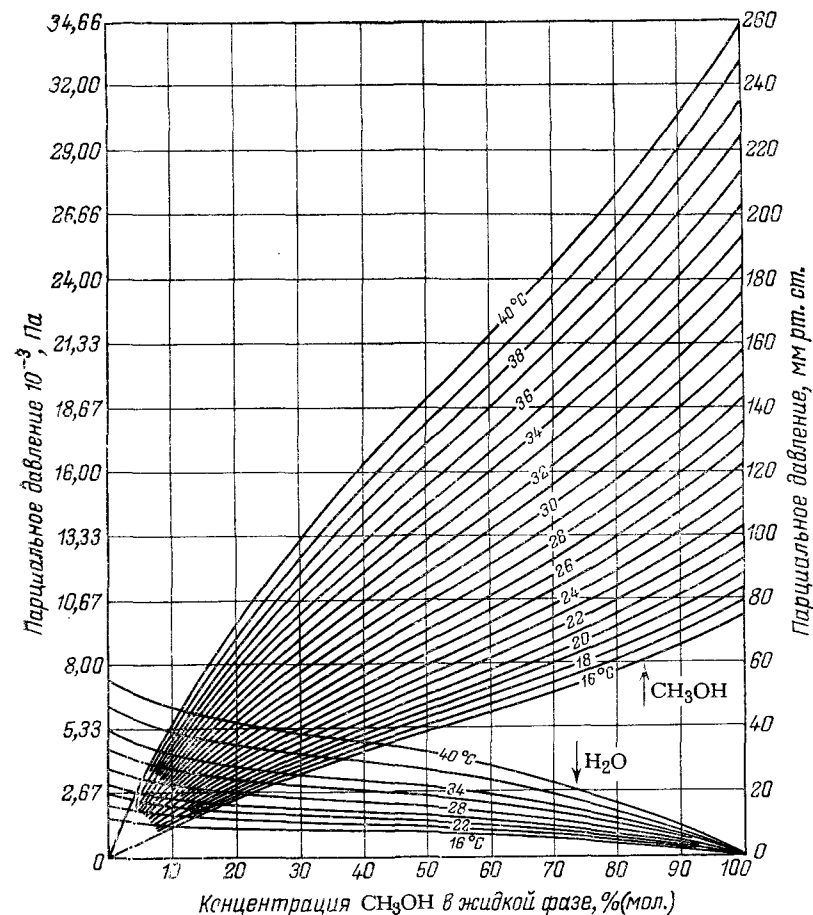


Рис. 4.1. Зависимость парциального давления компонентов системы метанол — вода от температуры.

Зависимость плотности смеси от концентрации метанола при 20 °С, часто используемая в практике для определения состава смеси, приведена в табл. 4.10.

Состав бинарной смеси может быть определен по показателю преломления раствора, приведенному в табл. 4.11.

Система метанол — вода имеет положительное отклонение от идеального состояния. Равновесие жидкость — пар при атмосферном давлении приведено в табл. 4.12. Парциальное давление паров компонентов над растворами метанол — вода в температурном интервале 16—40 °С приведено на рис. 4.1.

Зависимость вязкости системы $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ от состава при всех исследованных температурах имеет максимум при содержании метанола около 40% (масс.). В любом случае вязкость смеси больше вязкости чистого метанола (табл. 4.13).

Вязкость системы метанол—вода в парообразном состоянии в условиях конденсации, значениями которой часто пользуются при расчетах технологического оборудования, дана в табл. 4.14.

Диэлектрическая проницаемость водных растворов метанола, определенная при атмосферном давлении в температурном диапазоне 20—60 °С, уменьшается с увеличением концентрации метанола в растворе и повышением температуры (табл. 4.15).

Таблица 4.11. Показатели преломления растворов $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ [113]

Концентрация метанола, % (масс.)	Показатель преломления			Концентрация метанола, % (масс.)	Показатель преломления		
	при 15 °С	при 17,5 °С	при 20 °С		при 15 °С	при 17,5 °С	при 20 °С
0	1,33339	1,33320	1,3330	55	1,34365	1,34290	1,34215
5	1,33453	1,33429	1,3340	60	1,34327	1,34250	1,3417
10	1,33584	1,33559	1,3353	65	1,34272	1,34192	1,3411
15	1,33730	1,33702	1,3367	70	1,34179	1,34094	1,3401
20	1,33879	1,33844	1,3381	75	1,34067	1,33980	1,3389
25	1,34022	1,33980	1,3394	80	1,33925	1,33835	1,33745
30	1,34138	1,34091	1,3404	85	1,33749	1,33657	1,33565
35	1,34235	1,34180	1,34125	90	1,33545	1,33450	1,33355
40	1,34308	1,34248	1,3419	95	1,33309	1,33212	1,33125
45	1,34359	1,34294	1,3423	100	1,33057	1,32957	1,3286
50	1,34378	1,34308	1,3424				

Таблица 4.12. Равновесие между жидкостью и паром системы $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ при атмосферном давлении [117]

Концентрация метанола, % (мол.)		Температура кипения, °С	Концентрация метанола, % (мол.)		Температура кипения, °С
в жидкости	в паре		в жидкости	в паре	
0,0	0,0	100	40,0	72,9	75,3
2,0	13,4	96,4	50,0	77,9	73,1
4,0	23,0	93,5	60,0	82,5	71,2
6,0	30,4	91,2	70,0	87,0	69,3
8,0	36,5	89,3	80,0	91,5	67,5
10,0	41,8	87,7	90,0	95,8	66,0
15,0	51,7	84,4	95,0	97,9	65,0
20,0	57,9	81,7	100,0	100,0	64,5
30,0	66,5	78,0			

Таблица 4.13. Коэффициент динамической вязкости системы $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ при разной температуре [8]

Температура, °С	Коэффициент динамической вязкости при разной концентрации CH_3OH (% масс.) η , 10^3 Па·с								
	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
-10	4,58	5,70	6,15	6,12	5,33	4,30	3,20	2,20	1,68
0	2,60	3,17	3,40	3,46	3,18	2,63	2,15	1,73	1,31
20	1,35	1,60	1,78	1,80	1,75	1,63	1,43	1,15	0,89
30	1,02	1,20	1,32	1,35	1,33	1,25	1,13	0,93	0,72
40	0,80	0,93	1,02	1,07	1,05	1,00	0,90	0,75	0,60
50	0,55	0,60	0,65	0,68	0,66	0,65	0,60	0,52	0,48

Таблица 4.14. Коэффициент динамической вязкости системы $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ в парообразном состоянии в условиях конденсации при атмосферном давлении [8]

Концентрация метанола, % (мол.)	Температура конденсации, $t_{\text{конд}}$, °С	Вязкость $\eta \cdot 10^3$, Па·с		Концентрация метанола, % (мол.)	Температура конденсации, $t_{\text{конд}}$, °С	Вязкость $\eta \cdot 10^3$, Па·с	
		при $t_{\text{конд}}$	при 100 °С			при $t_{\text{конд}}$	при 100 °С
0,0	100,0	125,5	125,5	69,0	76,7	118,0	126,8
15,0	96,4	124,8	126,1	85,6	70,1	114,6	124,9
36,5	89,7	122,5	126,5	98,0	65,2	111,2	122,8
52,5	83,9	120,7	126,7	100,0	64,7	109,7	122,5

Таблица 4.15. Диэлектрическая проницаемость системы $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ при атмосферном давлении [8]

Концентрация метанола, % (масс.)	Диэлектрическая проницаемость				
	при 20 °С	при 30 °С	при 40 °С	при 50 °С	при 60 °С
0	80,45	76,60	73,03	70,21	66,48
10	76,27	72,61	69,59	66,46	63,09
20	72,16	68,64	65,71	62,79	59,82
30	67,48	64,35	61,51	59,72	55,84
40	60,86	57,98	56,93	53,93	51,03
50	57,82	55,15	52,56	50,28	47,49
60	54,08	51,13	48,88	46,29	43,77
70	50,00	47,50	44,90	42,50	40,00
80	45,22	42,63	40,70	39,71	36,69
90	41,06	38,84	36,81	34,65	33,38
100	35,19	33,51	31,97	30,63	28,87

Таблица 4.16. Коэффициент теплопроводности системы $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ [113]

Концентрация метанола, % (масс.)	Коэффициент теплопроводности λ , Вт/(м·К)					
	при -40 °С	при -20 °С	при 0 °С	при 20 °С	при 40 °С	при 60 °С
0	—	—	0,565	0,599	0,628	0,652
20	—	—	0,465	0,485	0,505	0,525
40	0,357	0,368	0,377	0,387	0,398	0,407
60	0,300	0,304	0,307	0,311	0,314	0,316
80	0,254	0,251	0,249	0,247	0,244	0,242
100	0,223	0,2160	0,209	0,202	0,195	0,188

При смешении жидкого метанола с водой выделяется тепло. Изменение энтальпии (ΔH , кДж) смеси при смешении 1 моль метанола с n моль воды при 18 °С следующее [113]:

n	∞	33,8	16,0	7,11	4,15	2,67	1,19	0,44
ΔH	-9,42	-7,28	-6,99	-5,82	-4,69	-3,6	-2,2	-1,21

Коэффициент теплопроводности воднометанольной смеси уменьшается с увеличением температуры как и у чистых веществ (табл. 4.16).

Таблица 5.1. Примерный состав метанола-сырца, полученного по разной технологии синтеза, и некоторые физические свойства примесей [118]

Соединение	Концентрация в метаноле-сырце, % (масс.), полученном		Температура кипения соединения, °С	Азеотропная смесь метанола, °С		Азеотропная смесь вода — соединение
	из природного газа при 30 МПа			танол — соединение		
	из природного газа при 5 МПа	из природного газа при 5 МПа		т. кип., °С	содержание метанола, % (масс.)	
Эфиры						
диметиловый эфир	4,0000	0,2500	-23,7	—	—	—
изобутилметилловый эфир	0,0160	—	—	—	—	—
метил- <i>n</i> -пропиловый эфир	0,0420	0,0390	39,0	38	38,7	2,0
метилформиат	0,0390	0,0520	31,5	—	—	H
метилацетат	—	0,0060	57	54	56	4*
метилпропионат	—	0,0500	79,9	62,45	71,4	3,9—8,2
метилакрилат	Следы	—	80,0	62,5	71,0	7,2**
Альдегиды						
формальдегид	Следы	—	-21,0	—	—	H
ацетальдегид	—	0,0045	20,4	—	—	H
пропональ (пропеновый альдегид)	—	Следы	48,7	—	—	2,0—2,5*
бутаналь (масляный альдегид)	0,0001	0,0002	74,8	—	68,0	9,7
2-метилпропаналь (изомасляный альдегид)	0,0015	—	63,5	62,7	A	—
акролеин	Следы	—	52,8	—	52,4	2,6**
Ацетали						
диметоксиметан (метилаль)	0,0110	0,0250	42,3	41,7	41,9	0,65*
1,1-диметоксизтан	Следы	—	64,3	57,5	61,3	3,6**
Кетоны						
ацетон (пропанон-2)	0,0011	0,0250	56,3	55,6	—	H
бутанон-2 (метилэтилкетон)	0,0042	0,0240	79,6	64,5	73,4	11,1*
Спирты						
метанол	89,3647	89,0505	64,7	—	—	H
этанол	0,0700	0,0700	78,3	—	78,15	4,43*
пропанол-1	0,0580	0,1320	97,2	—	87,19	28,31*
1-метилэтанол-1 (изопропиловый спирт)	Следы	Следы	82,2	—	80,35	12,3*
бутанол-2 (<i>втор</i> -бутиловый спирт)	Следы	0,0560	99,5	—	87,50	26,0—27,3*
2-метилпропанол-1 (изобутиловый спирт)	0,3340	0,0720	107,9	—	89,8	33,8**
бутанол-1	0,0310	—	117,7	—	92,7	42,5**
спирты C ₅ и выше	0,0260	0,0430	—	—	—	A÷H
Кислоты						
муравьиная	—	—	100,7	—	107,6	22,3—25,5*
уксусная	—	—	118,2	—	—	H
Вода	6,0000	10,0000	100	—	—	—
Углеродороды	—	0,1000	—	—	—	—
Метанамин	—	—	-6,3	—	—	H
N-Метилметанамин (диметиламин)	—	0,0030	6,9	—	—	H

* Азеотропные смеси гомотенные.

** Азеотропные смеси гетерогенные. II — азеотропная смесь не образуется; A — состав азеотропной смеси неизвестен.

РЕКТИФИКАЦИЯ МЕТАНОЛА-СЫРЦА

Продукт, получаемый в процессе синтеза (так называемый, метанол-сырец) содержит, кроме основного вещества — метанола, значительное количество примесей. Причем главными примесями метанола-сырца являются вода и диметиловый эфир. Состав же микропримесей, присутствующих в метаноле-сырце, очень сложный и до конца еще не расшифрован. Хроматографически и хромато-масс-спектрографическими исследованиями обнаружено свыше 50 органических кислородсодержащих соединений разных классов. Общее содержание микропримесей обычно меньше 1,0% (масс.) и в основном это — спирты C₂—C₆.

Однако именно те примеси, содержание которых составляет сотые и тысячные доли процента, определяют качество метанола-ректификата; главные из них — непредельные соединения, кетоны, карбонилы железа и соединения азота. Характерные данные хроматографического анализа метанола-сырца представлены в табл. 5.1. Здесь же приведены характеристики азеотропных смесей, образуемых примесями с метанолом и водой.

Присутствие в газе сероводорода способствует появлению в метаноле-сырце органических соединений серы и карбониллов железа (летучего железа). Например, содержание их в метаноле-сырце, полученном под давлением 30 МПа, составляет 0,1—0,7 мг/л. Показатели, характеризующие наличие в этом метаноле-сырце легкоокисляемых примесей: бромное число 0,006 г Br₂/100 г и перманганатная проба 0—3 мин. Кроме того, в метаноле-сырце имеются амины — 0,2—1,0 мг/л и растворенные компоненты синтез-газа (H₂, CO, CO₂, N₂, CH₄) — около 0,045% (масс.) [107], а также примеси катализатора и механические примеси.

В метаноле, полученном при давлении 5 МПа, содержится в несколько раз меньше 2-метилпропанола-1; концентрация же пропанола-1 больше концентрации 2-метилпропанола-1. Вместе с тем появляются насыщенные углеводороды преимущественно нормального строения (с 3—4 изомерами в незначительной доле). Содержание углеводородов в метаноле-сырце находится в пределах 0,02—0,10% (масс.). Пример состава смеси нормальных углеводородов в метаноле-сырце и их свойства приведены в табл. 5.2.

Углеводороды от пентана до декана включительно образуют с метанолом гомогенные азеотропные смеси, а до тридекана включительно — гетерогенные с водой.

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ПО КОЛОННАМ
ПРИ РЕКТИФИКАЦИИ МЕТАНОЛА-СЫРЦА**

Общее количество примесей органических соединений в метаноле-сырце невелико, но отделить их от метанола весьма трудно, так как большинство веществ имеет температуру кипения, близ-

Таблица 5.2. Содержание и свойства нормальных углеводородов, присутствующих в метаноле-сырце [118]

Соединение	Содержание, % (масс.)	Температура, °С		Плотность, d ₂₀ ⁴
		плавления	кипения	
Пропан CH ₃ CH ₂ CH ₃	2,63	-187,7	-42,1	0,5005
Бутан CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	6,72	-138,3	-0,5	0,5788
Пентан CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	8,78	-129,7	36,07	0,6262
Гексан CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	8,78	-95,3	68,7	0,6594
Гептан CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	7,32	-90,6	98,4	0,6380
Октан CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	6,88	-56,8	125,7	0,7025
Нонан CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	5,00	-53,5	150,8	0,7176
Декан CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	6,86	-29,7	174,1	0,7300
Ундекан CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	6,53	-25,6	195,9	0,7402
Додекан CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	6,02	-9,6	216,3	0,7487
Тридекан CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃	5,56	-5,4	235,4	0,7564
Тетрадекан CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₃	4,48	5,9	253,6	0,7628
Пентадекан CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃	4,10	9,9	270,6	0,7685
Гексадекан CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃	3,60	18,2	286,8	0,7734
Гептадекан CH ₃ (CH ₂) ₁₅ CH ₃	3,06	22,0	301,9	0,7780*
Октадекан CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CH ₃	2,44	28,2	316,1	0,7819*
Нонадекан CH ₃ (CH ₂) ₁₇ CH ₃	2,22	32,1	329,7	0,7855*
Эйкозан CH ₃ (CH ₂) ₁₈ CH ₃	1,82	36,8	342,7	0,7887*
Генэйкозан CH ₃ (CH ₂) ₁₉ CH ₃	1,61	40,5	355,1	0,7917*
Докозан CH ₃ (CH ₂) ₂₀ CH ₃	1,36	44,4	367,0	0,7944*
Трикозан CH ₃ (CH ₂) ₂₁ CH ₃	1,18	47,6	378,3	0,7969*
Тетракозан CH ₃ (CH ₂) ₂₂ CH ₃	0,97	50,9	389,2	0,7991*
Пентакозан CH ₃ (CH ₂) ₂₃ CH ₃	0,74	53,7	399,7	0,8012*
Гексакозан CH ₃ (CH ₂) ₂₄ CH ₃	0,55	—	—	—
Гептакозан CH ₃ (CH ₂) ₂₅ CH ₃	0,31	58,9	427,0	0,7800**
Октакозан CH ₃ (CH ₂) ₂₆ CH ₃	0,20	—	—	—
Нонакозан CH ₃ (CH ₂) ₂₇ CH ₃	0,16	—	—	—
Триаконтан CH ₃ (CH ₂) ₂₈ CH ₃	0,12	65,8	446,4	0,8097*

* Для переохлажденной жидкости.
** При 60 °С.

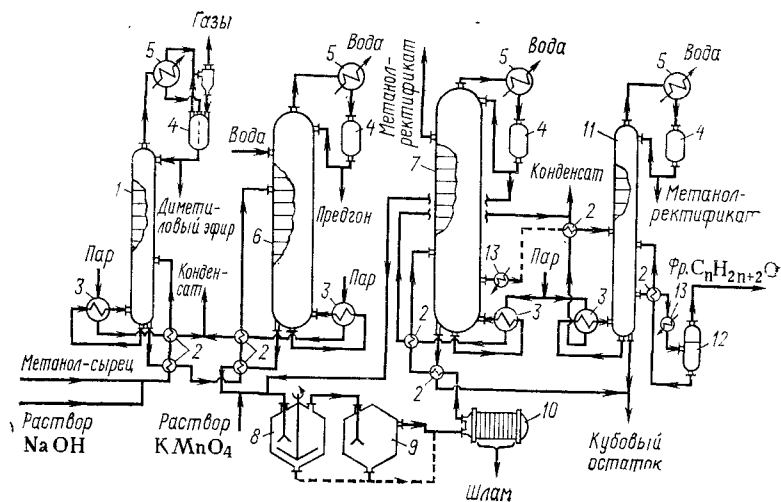


РИС. 5.1. Четырехколонная схема ректификации метанола-сырца:

1, 6, 7, 11 — ректификационные колонны; 2 — теплообменники; 3 — испарители; 4 — сборники; 5 — конденсаторы; 8 — реактор-осадитель; 9 — отстойник; 10 — фильтр-пресс; 12 — разделительный сосуд; 13 — холодильник.

кую к температуре кипения метанола, или они присутствуют в таком малом количестве, что не могут быть идентифицированы (сохраняя при этом отрицательное влияние на качество метанола). При выделении метанола-ректификата из метанола-сырца, полученного на цинк-хромовом катализаторе, применяют несколько процессов: ректификацию, которая является основным этапом очистки, адсорбцию и химическую очистку. Четырехколонная ректификация метанола — наиболее распространенная в отечественных производствах при разделении метанола-сырца, получаемого под давлением 30—36 МПа; схема ее приведена на рис. 5.1.

Обезэфирование. Первой стадией схемы ректификации является отделение от метанола-сырца самой летучей примеси органического характера — диметилового эфира. Он присутствует в метаноле-сырце в количестве, позволяющем выделить диметиловый эфир как товарный продукт (2—6% масс.). Перед подачей в колонну обезэфиривания 1 метанол-сырец обрабатывается 7—8%-м раствором NaOH для нейтрализации органических кислот (0,04—0,06 кг щелочи на 1 т). Затем он подогревается в теплообменнике 2 за счет тепла кубового остатка колонны 1 и парового конденсата, выходящего из испарителя 3.

Ректификационная колонна снабжена 40 тарелками, метанол-сырец подается на 13—17-ю тарелки. Процесс выделения диметилового эфира ведется под давлением 0,7—1,2 МПа, определяющимся условиями конденсации его в конденсаторе оборотной водой. Зависимость давления насыщенных паров диметилового эфира от температуры приведена в табл. 5.3. В зависимо-

сти от концентрации диметилового эфира в метаноле-сырце и требуемой степени его выделения флегмовое число в колонне поддерживается от 4 до 20 (обычно в пределах 6—8).

Наряду с обезэфириванием в колонне отделяются растворенные газы и частично удаляется пентакарбонил железа (по данным авторов, до 65% отн.). При подаче в метанол-сырец избытка щелочи (0,08—0,3 кг на 1 т) последняя в условиях высоких температур в исчерпывающей части колонны омыляет сложные эфиры [119]. Типичные данные хроматографического анализа обезэфиренного метанола ($d_4^{20}=0,826$) приведены в табл. 5.4.

Предварительная ректификация. Отделение от обезэфиренного метанола-сырца остальных примесей с температурой кипения ниже, чем у метанола, и частично образующих с ним азеотропные смеси, производится на колонне 6 предварительной ректификации. Колонна снабжена 65 тарелками, питание подается обычно на 39-ю. Количество флегмы, подаваемое на орошение колонны, колеблется в пределах 24—70% (масс.) от количества питания и определяется качеством метанола-сырца. От дистиллята отбирается фракция (0,40—0,85% масс. от питания), обогащенная легколетучими примесями, — так называемый «предгон». Для улучшения отделения примесей на стадии предварительной ректификации обезэфиренный метанол-сырец в ряде случаев разбавляется конденсатом водяного пара до содержания воды в кубе колонны 6 14—15% (масс.). Конденсат вводится в питание или подается на 61-ю тарелку колонны.

Анализ [120] жидкой фазы по высоте колонны (отобранной при количестве флегмы 62% масс. и дозировании 3% масс. конденсата на 61-ю тарелку) показывает, что при рассматриваемом составе метанола-сырца и режиме работы колонны легколетучие примеси концентрируются во флегме и зональных скоплений отдельных примесей по высоте колонны не имеется (см. табл. 5.4). Завышенную концентрацию некоторых примесей (диметилового эфира, изобутилметилового эфира и др.) ни-

Таблица 5.3. Давление пара и плотность диметилового эфира по линии насыщения при давлении выше 0,1013 МПа

t , °C	P , МПа	$\rho_{ж}$, кг/м ³	$\rho_{пар}$, кг/м ³	t , °C	P , МПа	$\rho_{ж}$, кг/м ³	$\rho_{пар}$, кг/м ³
—23,7	0,1013	722,2	2,4	70	1,8137	573,5	38,5
—20,0	0,1186	717,4	2,7	80	2,2392	551,7	48,4
—10,0	0,1763	704,0	3,9	90	2,7256	525,7	62,3
0	0,2574	690,5	5,5	100	3,3032	495,0	81,0
10	0,3638	675,9	7,6	110	3,9517	457,5	106,0
20	0,5015	661,0	10,4	115	4,3063	435,0	122,2
30	0,6708	645,5	14,2	120	4,6913	404,0	146,5
40	0,8805	629,2	18,8	125	5,0966	351,0	193,0
50	1,1399	611,6	24,1	126,9	5,2689	271,4	271,4
60	1,4459	593,2	30,6				

Таблица 5.4. Распределение примесей в метаноле-сырце по высоте колонны предварительной ректификации и аналитические показатели

Наименование	Колонна предварительной ректификации (номер тарелки)							куб
	обезэфиренный метанол	предгон	№ 53	№ 40	№ 37	№ 27	№ 15	
Содержание примесей, % (масс.) на органическую часть	0,4120	2,9200	0,0004	0,0003	0,1530	0,0005	0,0001	0,0009
диметиловый эфир	0,0007	0,0414	0,0102	0,0017	Следы	0,0001	0,0001	—
метил-н-пропиловый эфир	0,0239	1,2360	0,0291	0,0088	0,0169	0,0007	0,0008	—
изобутилметиловый эфир	0,0023	0,3740	0,0107	Следы	Следы	0,0007	0,0003	—
диметоксиметан	0,0235	0,3270	0,0366	0,0296	0,0305	0,0221	0,0287	0,0201
метилформат	0,0020	0,2490	0,1240	0,0664	0,0143	0,0163	0,0019	—
диметоксиган+2-метилпропаналь	0,0011	0,2070	0,0029	—	—	0,0001	—	—
метилацетат+ацетон	Следы	0,1060	0,0141	0,0042	0,0004	0,0002	0,0008	—
бутаналь	0,0032	0,3330	0,0178	0,0074	0,0089	0,0019	0,0027	0,0017
бутанол-2	99,2468	94,2020	99,7440	99,7696	99,4451	99,7520	99,7243	99,6649
метанол	—	—	—	—	0,0015	Следы	Следы	Следы
бутанол-2	0,0416	0,0046	0,0072	0,0220	0,0442	0,0283	0,0333	0,0451
пропанол-1	0,2090	—	0,0030	0,0900	0,2460	0,1530	0,1800	0,2300
2-метилпропанол-1	0,0069	—	—	—	0,0080	0,0047	0,0048	0,0065
пентанол-3	0,0160	—	—	—	0,0196	0,0123	0,0139	0,0186
бутанол-1	0,0095	—	—	—	0,0102	0,0058	0,0070	0,0107
2-метилбутанол-4	0,0015	—	—	—	0,0014	0,0013	0,0013	0,0015
ΣC ₅ —C ₆ , нерасшифрованных	3,7	0,2	5,4	10*	8,8	17,0	17,0	20,7
Показатели качества	0,56·10 ⁻⁴	1,6·10 ⁻⁴	0,46·10 ⁻⁴	—	—	0,32·10 ⁻⁴	—	0,30·10 ⁻⁴
перманганатная проба, мин	0,00134	0,00302	0,00131	—	—	0,00131	0,00131	0,00067
содержание железа легучего, %	0,826	0,792	0,813	0,815*	0,823	0,823	0,823	0,833
(масс.)	—	—	—	—	—	—	—	—
кислотность без кипячения, %	—	—	—	—	—	—	—	—
(масс.)	—	—	—	—	—	—	—	—
кислотность муравьиной кислоты	—	—	—	—	—	—	—	—
плотность d ₄ ²⁰	—	—	—	—	—	—	—	—

* Тарелка № 49.

же точки ввода питания можно отнести за счет недостаточного подогрева питания, подаваемого в колонну, т. е. ниже температуры кипения.

Перманганатная проба метанола-сырца по высоте колонны увеличивается от верха укрепляющей части вниз по колонне. В точке ввода питания проба снижается из-за загрязнения этой зоны примесями. Начиная от 27-й тарелки и до куба, проба остается практически постоянной. Постоянство пробы в этой зоне и не изменяющийся состав жидкости свидетельствуют о наличии запаса разделительной способности колонны.

Наряду с удалением легколетучих органических примесей в колонне 6 отгоняется также частично и летучее железо — примерно на 15% (отн.) от содержания его в метаноле-сырце. Предгон имеет несколько повышенную кислотность за счет скопления в нем остаточного диоксида углерода. Снижение кислотности в кубе колонны происходит из-за концентрирования в нем остаточной щелочи. Очистка обезэфиренного метанола-сырца от легколетучих в колонне 6 происходит примерно на 95%. Прирост перманганатной пробы на этой стадии составляет в среднем 17 мин. Абсолютная величина пробы кубовой жидкости также зависит от качества исходного метанола-сырца и колеблется в пределах 4—30 мин.

Основная ректификация. Кубовая жидкость колонны предварительной ректификации перед подачей на выделение метанола-ректификата подвергается дополнительной обработке водным раствором перманганата калия для окисления легкоокисляемых примесей. После этого смесь подается на 19—20-е тарелки колонны 7 (см. рис. 5.1) основной ректификации, снабженной 75 тарелками. Концентрирующиеся во флегме остаточные легколетучие микропримеси снижают показатель перманганатной пробы. Так, проба флегмы находится на уровне 5—15 мин, в то время как проба метанола-ректификата, отбираемого с 69-й тарелки, — 40—55 мин. Чтобы не допускать накопления микропримесей на верхних тарелках колонны, от флегмы отбирается фракция «метиловый предгон» (в количестве 2—4% масс. от питания), которая возвращается в поток обезэфиренного метанола или в узел перманганатной очистки.

Из колонны 7 с 6—10-х тарелок отбирается фракция «метанол — масло — вода», в которой содержится до 20—50% (масс.) высших спиртов. Из куба колонны отводится вода с примесями органических соединений в концентрации менее 0,2% масс. и твердыми примесями; последние вносятся с метанолом-сырцом из отделения синтеза метанола и на стадии дозирования щелочи и перманганата калия в метанол-сырец.

Колонна 7 обычно работает при флегмовых числах R , равных 1,0—1,4, которые определяются из соотношения:

$$R = (L - M) : (M + D)$$

где L — количество флегмы, подаваемой в колонну; M — количество отбираемого метанола-ректификата; D — количество «метилового предгона».

Таблица 5.5. Распределение примесей в метаноле-сырце по высоте колонны основной ректификации и аналитические показатели

Наименование	Метанол после перманганатной окиски	Колонна основной ректификации (номер тарелки)										№ 5					
		предгон	№ 69	№ 44	№ 30	№ 25	№ 19	№ 13	нижний слой 96,87 % (об.)	верхний слой 3,13 % (об.)	№ 5						
Содержание примесей, % (масс.) на органическую часть																	
диметиловый эфир	0,0306	0,2320	0,0003	0,0003	0,0004	0,0008	0,0071	0									0,0003
изобутилметилловый эфир	0,0028	0,0426	0,0003	0,0003	0,0002	0,0003	0,0013	—									0,0021
диметоксиметан	—	0,0031	0,0001	—	—	—	—	—									0,0004
метилформат	0,0377	0,0358	0,0370	0,0409	0,0428	0,0448	0,0380	0,0364	0,0186	0,0013							0,0013
диметоксиган + +2-метилпропаналь	Следы	—	Следы	Следы	Следы	Следы	Следы	Следы	0,0012	0,0005							0,0005
метилицетат + ацетон	Следы	Следы	—	Следы	Следы	Следы	Следы	Следы	Следы	—							—
бутаналь	Следы	Следы	Следы	—	0,0004	—	Следы	Следы	—	0,0000							0,0000
бутанол-2	0,0017	0,0032	0,0013	0,0007	0,0008	0,0011	0,0017	Следы	—	—							—
метанол	99,6288	99,6833	99,9610	99,2404	98,9936	98,6916	99,3208	75,9783	78,0960	17,4354							
этанол	—	—	—	0,6910	0,6140	0,5330	—	0,3470	—	0,8070							
бутанол-2	—	—	—	—	0,0260	0,0931	0,0084	0,4510	0,2650	4,5790							
пропанол-1	0,0474	—	—	0,0096	0,1560	0,5070	0,0931	4,0899	4,3060	1,0800							
нейденфицированный	—	—	—	—	0,0257	0,0117	—	—	—	0,1130							
2-метилпропанол-1	0,2290	—	—	0,0078	0,1250	1,0530	0,4030	15,9760	14,791	25,300							
пентанол-3	0,0023	—	—	—	0,0009	0,0079	0,0119	0,6390	0,2960	5,5150							
бутанол-1	0,0061	—	—	—	0,0130	0,0516	0,0322	2,0432	1,1310	25,2000							
2-метилбутанол-4	0,0104	—	—	—	0,0012	0,0023	0,0125	0,3240	0,6590	3,3530							
ΣC ₅ —C ₆ , нерасшифрованных	0,0030	—	—	—	—	0,0018	0,0100	0,1140	0,4460	16,6130							
Показатели качества	23	17	59	—	12	9	—	1	0	0							
перманганатная проба, мин	0,00121	0,00186	0,00139	—	0,00114	0,00100	—	0,00098	0,00039	—							
кислотность без кипячения, % (масс.) муравьиной кислоты	0,834	0,792	0,792	—	0,804	0,817	—	0,850	0,958	—							
плотность d ₄ ²⁰				—			—										

Это соотношение отражает традиционное понятие о флегмовом числе в участке укрепляющей части колонны основной ректификации от точки ввода питания до точки вывода метанола-ректификата, где концентрируется метанол.

Анализ жидкости, отобранной по высоте колонны (75 тарелок с туннельными колпачками, флегмовое число 1,30) показывает (табл. 5.5), что легколетучие примеси накапливаются только во флегме. От точки отбора метанола-ректификата и до ввода питания содержание их почти не меняется. По высоте укрепляющей части колонны концентрируется этанол со слабо выраженным максимумом в зоне 30—44 тарелок (минимальный предел чувствительности применявшейся методики 0,15% масс. этанола). При таком слабо выраженном максимуме вывод этанола из системы в виде этанолсодержащей фракции практически невозможен, так как потребовалось бы увеличить отбор этой фракции до величины, соизмеримой с отбором метанола-ректификата. Среда жидкой фазы в укрепляющей части колонны нейтральная.

В исчерпывающей части колонны скапливаются спирты C_2 — C_6 и большинство примесей с температурой кипения выше, чем у метанола, и ниже, чем у воды, или образующих с водой азеотропные смеси. Концентрация спиртов C_2 — C_6 определяется в основном отбором фракции «метанол — масло — вода». В зависимости от содержания и состава спиртов жидкая фаза в зоне максимума их скопления (5—10 тарелки) может быть гомогенной или гетерогенной.

В исчерпывающей части колонны среда жидкой фазы слабощелочная при дозировании щелочи в метанол-сырец и слабокислая ($\approx 0,002\%$) — без дозирования щелочи.

В метанол-ректификат попадают легкоокисляемые примеси как более, так и менее летучие, чем сам метанол. В колонне 7 наибольшее количество более летучих содержится во флегме, а менее летучих — в зоне отбора фракции «метанол — масло — вода». Показателем, характеризующим наличие этих примесей в водно-метанольной смеси, является перманганатная проба. Степень загрязнения метанола-ректификата легкоокисляемыми примесями зависит от качества метанола-сырца, режима работы колонны основной ректификации и схемы ректификации. При переработке метанола-сырца низкого качества и отключении узла перманганатной очистки перманганатная проба жидкой фазы по высоте колонны 7 низкая (рис. 5.2, кривая 1) и в зоне отбора метанола-ректификата составляет 30 мин. При разделении метанола-сырца лучшего качества перманганатная проба постепенно повышается по высоте колонны (кривая 2) и после удаления из системы загрязнений, скопившихся во время переработки предыдущего метанола-сырца, в зоне отбора метанола-ректификата достигает 50 мин (кривая 3; все три кривые сняты в колонне с 75 тарелками с туннельными колпачками, расстоянием между тарелками 300 мм, флегмовое число 2). Включение в работу узла перманганатной очистки приводит к даль-

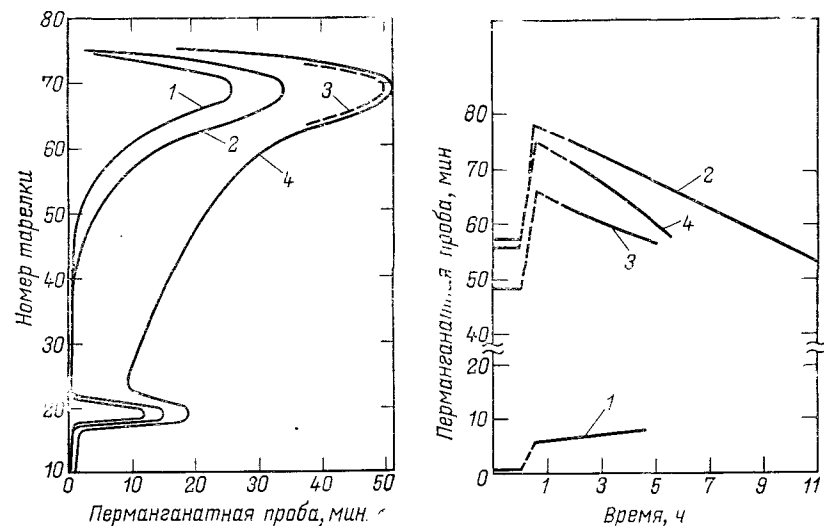


РИС. 5.2. Перманганатная проба (п.п.) жидкой фазы по высоте колонны 7: 1 — переработка метанола-сырца с п.п. ≈ 1 мин без перманганатной очистки; 2 — через 1 сут после получения метанола-сырца с п.п. 2 мин без перманганатной очистки; 3 — то же, через 2 сут; 4 — переработка метанола-сырца с п.п. 1,5 мин с перманганатной очисткой.

РИС. 5.3. Зависимость перманганатной пробы от времени дозирования раствора перманганата калия: 1 — флегма (подача на 75 тарелку); 2, 3, 4 — жидкость на 68, 64 и 56 тарелках соответственно; подача раствора $KMnO_4$ — на 25 тарелку; подача питания — на 15 тарелку.

нейшему увеличению перманганатной пробы по высоте укрепляющей части колонны (кривая 4, флегмовое число 1,4).

Укрепляющая часть колонны 7 должна работать в режиме, обеспечивающем содержание воды в метаноле-ректификате менее 0,08—0,05% (масс.), а также максимально отделяющем спирты (этанол, 1-метилэтанол-1, бутанол-2) и другие примеси с близкой относительной летучестью; все они ухудшают качество метанола-ректификата. Оно может быть улучшено увеличением флегмового числа, но это экономически не выгодно. Поэтому в процессе используют другие методы очистки.

Перманганатная очистка. В рассматриваемой схеме кубовый продукт колонны предварительной ректификации обрабатывается 0,5—2,0%-м водным раствором перманганата калия (можно использовать перманганаты натрия и других металлов). Такая концентрация раствора не влияет на результаты очистки; повышение же температуры процесса увеличивает скорость протекания реакции, но на качество метанольной смеси практически не влияет (оптимальная температура 30—40 °C) [121].

Метанол-сырец, очищенный от основного количества легколетучих примесей в колонне предварительной ректификации, после смешения с раствором перманганата калия (раствор вводится перед реактором во избежание забивки трубопровода) направляется в реактор-осадитель 8 (см. рис. 5.1),

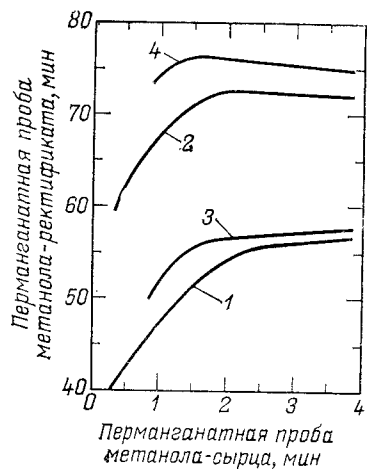


РИС. 5.4. Взаимозависимость перманганатной пробы метанола-ректификата и метанола-сырца:

1 — метанол-ректификат до катионитной очистки при флегмовом числе 1,1—1,4; 2 — то же, после катионитной очистки; 3, 4 — то же, для флегмовых чисел 1,5—2,0 соответственно.

в котором происходит реакция окисления и основная масса соединений марганца и др. осаждается в виде шлама.

Из реактора-осадителя продукт направляется в отстойник 9 для отделения оставшейся части шлама. Осветленный продукт дополнительно очищается от шлама в фильтр-прессе 10 и направляется в колонну основной ректификации. Необходимость дополнительного фильтрования вызвана недопустимостью попадания шлама в колонну, так как он ухудшает качество метанола-

ректификата. Это хорошо видно из рис. 5.3. Существует мнение, что отрицательное воздействие шлама объясняется его каталитической активностью, которая проявляется при попадании шлама в зону повышенной концентрации примесей, находящейся в истощающейся части колонны основной ректификации.

Периодически со дня осадителя и отстойника отбирается смесь и прокачивается через фильтр-пресс. Шлам перед выгрузкой из фильтр-прессов промывается конденсатом водяного пара, однако и после этого он часто остается горючим, по-видимому, из-за наличия высокомолекулярных соединений, образовавшихся на активной поверхности диоксида марганца.

После замены в производствах метанола исходного сырья — угля — на природный газ повысилось качество метанола-сырца и метанола-ректификата.

Статистической обработкой аналитических данных производства метанола, работающего с конверсией метана в трубчатых печах, установлено, что перманганатная проба метанола-ректификата растет вместе с ростом перманганатной пробы метанола-сырца только до величины последней 1,5—2,0 мин (рис. 5.4). Эта закономерность отмечена как для метанола, отобранного непосредственно из колонны основной ректификации (кривая 1), так и для метанола, отобранного после катионитной очистки (кривая 2). Сохраняется она и при увеличении флегмовых чисел (кривые 3, 4).

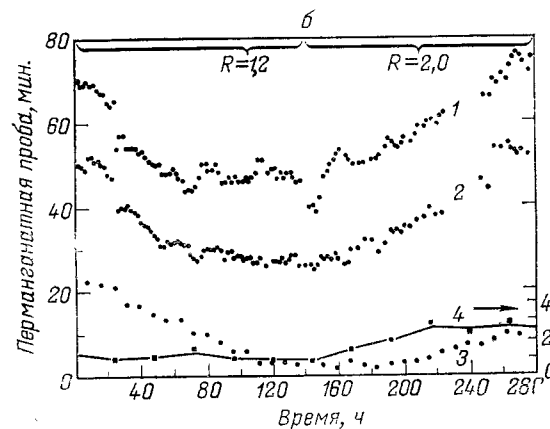
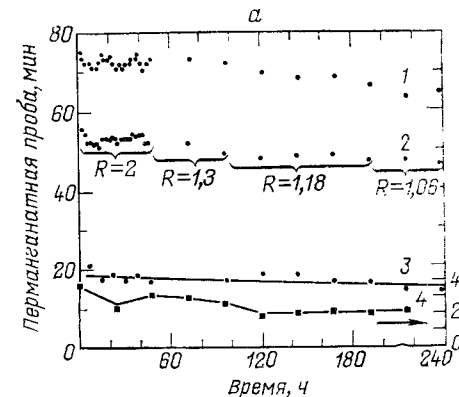
Влияние узла перманганатной очистки на качество метанола-ректификата различно при разном качестве метанола-сырца. При ректификации метанола-сырца с перманганатной пробой более 1,5—2,0 мин (2—3 мин) и работе с флегмовыми числами $\approx 1,75$ перманганатная очистка увеличивает пробу метанола-ректификата до и после катионитной очистки всего лишь на 4 мин (см. рис. 5.4 и 5.5, а), а при работе на флегмовых числах $\approx 1,1$ — на 7—8 мин.

Иной эффект имеет перманганатная очистка при ректификации метанола-сырца с перманганатной пробой менее 1,5 мин (≈ 1 мин) (см. рис. 5.5, б). Повышение перманганатной пробы предгона и жидкой фазы по высоте колонны объясняется повышенным содержанием высококипящих легкоокисляемых примесей в метаноле-сырце плохого качества, концентрирующихся в основном в истощающейся части колонны основной ректификации.

Таким образом, на период выработки метанола-сырца с перманганатной пробой более 1,5—2,0 мин узел перманганатной очистки в схеме ректификации можно выключать. При гарантированном выпуске именно такого метанола-сырца этот узел проектировать нецелесообразно.

РИС. 5.5. Зависимость перманганатной пробы (п.п.) метанольных потоков от флегмового числа колонны основной ректификации ($d=3000$ мм, $h=300$ мм, 75 тарелок с туннельными колпачками):

а) перманганатная проба метанола-сырца 2 мин, узел очистки отключен; б) перманганатная проба метанола-сырца $< 1,5$ мин, узел очистки отключен до 230 ч; 1, 2 — метанол-ректификат после и до катионитной очистки соответственно; 3 — предгон; 4 — метанол-сырец (ордината слева).



Утилизация метанола из фракций. Во фракции «метанол — масло — вода» содержится до 30—50% (масс.) метанола. Кроме того, в процессе работы в дренажной емкости собираются дренажи и промывные воды, также содержащие метанол. Для извлечения метанола из этих потоков устанавливается ректификационная колонна 11 (см. рис. 5.1); она же предназначена для получения концентрированной фракции спиртов C_2-C_6 . Колонна снабжена 65 тарелками, питание подается на 20-ю тарелку; флегмовое число равно 4—6. С верха колонны отбирается метанол, из куба отводится вода. По высоте истощающейся части (с 7—10 тарелок) отбирается гетерогенная смесь, состоящая в основном из воды и спиртов C_2-C_6 ; она охлаждается и разделяется в разделительном сосуде 12. Верхний (легкий) слой — преимущественно спирты C_2-C_6 — выводится из цикла, а нижний водный слой после подогрева возвращается в колонну 11 на 19-ю тарелку.

Таблица 5.6. Распределение компонентов фракции «метанол — вода» по высоте колонны 11 (рис. 5.1) и аналитические показатели

Наименование	Колонна 11 (номер тарелки)										флегма	
	№ 20	№ 25	№ 30	№ 35	№ 40	№ 45	№ 50	№ 60				
Содержание компонента, % (масс.) на органическую часть												
диметиловый эфир	0,0037	0,0009	0,0005	0,0004	0,005	0,0009	0,0007	0,0006	0,0016			
метилпропиловый эфир	—	0,0003	—	—	0,0000	0,0001	—	—	—			
изобутилдметиловый эфир	0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0064			
метилформат	0,0608	0,0086	0,0091	0,0112	0,0237	0,0441	—	0,0568	0,0567			
1,1-диэтоксэтан + 2-метилпропаналь	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0008			
ацетон	Следы	0,0005	0,0010	0,0010	0,0014	0,0013	0,0011	Следы	0,0010			
бутаналь	Следы	0,0001	0,0001	0,0001	Следы	Следы	Следы	Следы	0,0001			
метилпропионат	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0001			
бутанон-2	—	—	—	—	—	0,0003	0,0004	0,0008	0,0022			
метанол	43,4264	32,0268	36,9748	39,9278	52,6925	74,3510	85,7130	98,7915	99,5088			
этанол	0,4820	3,2940	5,3980	8,7000	15,600	16,050	11,280	1,1120	0,4110			
нейдентифицированный компонент	—	0,0357	—	0,0844	0,0872	—	—	—	—			
бутанол-2	1,1100	2,0280	2,2910	2,5070	1,7520	0,6810	0,2490	—	0,0044			
пропанол-1	11,870	17,920	18,710	17,630	13,330	4,4940	1,5230	0,0114	—			
нейдентифицированный компонент	—	—	—	—	—	—	0,0562	—	—			
2-метилпропанол-1	37,070	40,230	34,170	29,480	16,060	4,2900	1,0910	0,0203	0,0069			
пентанол-3	1,1000	0,9910	0,6370	0,4410	0,1190	0,0143	0,0029	0,0005	—			
бутанол-1	4,3700	3,2910	1,7430	1,1660	0,2870	0,0345	0,0049	0,0037	—			
ΣC ₃ -C ₆ , нерашифрованных	0,5070	0,1730	0,0655	0,0511	0,0406	0,0384	0,0209	—	—			
Показатели												
перманганатная проба, мин	0,03	0,05	0,08	0,08	—	0,125	0,25	14,0	8,0			
кислотность без кипячения, %	0,0008	0,0009	0,0010	0,0013	0,0012	0,0012	—	0,0012	0,006			
(масс.) муравьиной кислоты												
плотность d _{4,20}	0,905	0,865	0,862	0,857	0,839	0,813	0,799	0,792	0,792			

В отличие от колонны основной ректификации по высоте укрепляющей части этой колонны скапливается большое количество этанола, буганола-2, пропанола-1 и др. (табл. 5.6). Расположение зон концентрирования этих веществ зависит от температурного режима колонны. Отбираемый на этой колонне метанол содержит значительное количество примесей, поэтому его целесообразнее было бы не возвращать в колонну основной ректификации, а использовать в виде низкосортного продукта. При возвращении в цикл метанола следует максимально снижать температуру по высоте укрепляющей части колонны и организовать отбор этанолсодержащей фракции из зон максимальной концентрации этанола (плотность фракции 815—835 кг/м³).

В промышленных условиях выделенный в колонне 11 метанол часто смешивают с верхним слоем из разделительного сосуда 12 (называемым «изо-бутиловым маслом») и предгоном колонны предварительной ректификации. Подобная смесь вводится в магистральные газопроводы для растворения образующихся в них кристаллогидратов.

Вода, выделенная из куба колонн 7 и 11, содержит 0,07—0,20% органических соединений, состав которых, по данным анализа [8], следующий (в % масс.): до 80—85% метанола, до 1,5% пропанола-1, до 10% пентилацетата, до 0,03% формальдегида, до 1,5% 2-метилпропанола-1, до 0,07% формиата натрия и др. Несмотря на то, что в кубовом остатке содержится около 99,8% воды, использовать его для дозирования в колонну предварительной ректификации нежелательно, поскольку это приводит к снижению перманганатной пробы метанола-ректификата. Поэтому кубовые остатки, а также другие сточные воды производства после предварительной очистки от метанола и кислородсодержащих органических соединений сбрасывают в водоемы. Для их очистки обычно применяют метод биологического окисления в аэротенках с активным илом (ПДК метанола в сточных водах, поступающих на биохимическую очистку, — 200 мг/л).

Диметиловый эфир, предгон колонны предварительной ректификации, фракция «метанол — масло — вода», кубовые остатки колонн 7 и 11, а также шлам диоксида марганца — отходы производства на стадии ректификации. Шлам диоксида марганца, загрязненный соединениями железа, пока не нашел применения. Диметиловый эфир после очистки от диоксида углерода можно использовать для производства диметиламина и диметилсульфата. Есть разработки получения формальдегида из диметилового эфира [8]. Однако, сбыт диметилового эфира ограничен, и он в основном используется на предприятиях в качестве горючего газа для производственных и бытовых нужд. Был предложен способ [8] переработки диметилового эфира в метанол путем его гидратации, но метод не нашел промышленного применения из-за низкой степени превращения диметилового эфира и необходимости проведения циклического процесса с большим расходом пара.

Вариантом рассмотренной схемы ректификации является трехколонная схема с получением диметилового эфира из эфирной фракции, а «изобутилового масла» на колонне основной ректификации (рис. 5.6). Метанол-сырец подается непосредственно в колонну 1 предварительной ректификации. Предгон отбирается из дистиллята, а после конденсатора отводятся несконденсировавшиеся газы, в основном содержащие диметиловый эфир и метанол. Концентрация метанола в газах (от 10 до 30% об.) метанола. Концентрация метанола в газах (от 10 до 30% об.) метанола. Концентрация метанола в газах (от 10 до 30% об.) метанола. Для снижения потерь метанола газовый поток дополнительно охлаждают.

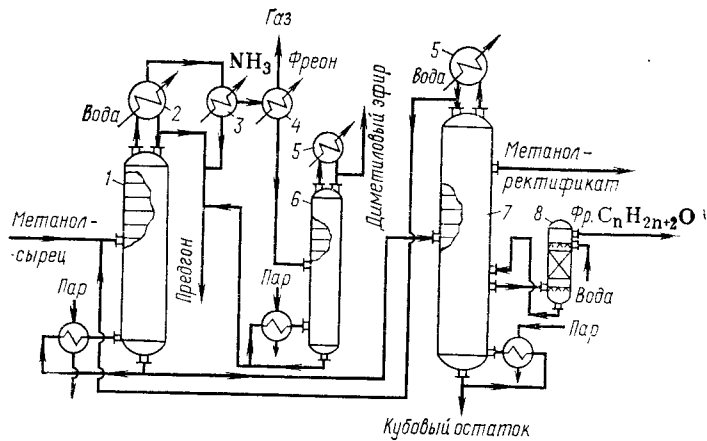


РИС. 5.6. Трехколонная схема ректификации метанола-сырца:
1, 6, 7 — ректификационные колонны; 2, 3, 4, 5 — конденсаторы; 8 — экстракционная колонна.

ется в аммиачном конденсаторе 3. Сконденсированный в этом холодильнике продукт, кроме метанола, содержит диметиловый эфир и другие легколетучие примеси, поэтому он выводится из системы в виде второго предгона. При необходимости получения товарного диметилового эфира из газов во фреоновом конденсаторе 4 выделяется эфирная фракция, которая разделяется на колонне 6 с получением диметилового эфира вверху колонны и фракции, содержащей примеси с температурой кипения выше чем у диметилового эфира, в кубе колонны. Колонна 6 работает при флегмовом числе около 1, т. е. меньше, чем колонна обезэфиривания.

Работа колонны основной ректификации в этой схеме отличается тем, что фракция «метанол — масло — вода» не выводится из агрегата, а подается на экстракционную колонну 8. С низа колонны 8 отводится водный слой и возвращается в колонну 7, а с верха отбирается «изобутиловое масло». Для улучшения расслоения фракции и отмывки метанола из «изобутилового масла» в колонну 8, в слой масла, подается вода. При таком решении схемы полное отделение и вывод этанола из колонны 8 невозможно: выводится только то количество этанола, которое растворилось в «изобутиловом масле» и не отмывлось водой. Поэтому подобная схема исключает возможность получения «безэтанольного» метанола-ректификата.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ МЕТАНОЛА-РЕКТИФИКАТА

Взаимное влияние и большое разнообразие примесей в метаноле-сырце, а также наличие неидентифицированных примесей, не позволяют провести надежного расчета ректификационных колонн. В результате задача решается двумя путями: проводятся

экспериментальные исследования для определения условий отделения вредных «неопознанных» примесей и расчетные исследования движения отдельных примесей в трех-четырёхкомпонентных системах, включающих метанол и воду.

Ниже приводятся материалы, показывающие влияние технологических режимов на процесс отделения примесей на примере метанола-сырца, полученного на медьсодержащем катализаторе. Метанол-сырец, полученный на этом катализаторе, содержит в количественном отношении в несколько раз меньше примесей, чем метанол-сырец, образующийся на цинк-хромовом катализаторе. Однако он имеет и ряд новых примесей, основными из которых являются парафиновые углеводороды. Именно отделение этих примесей представляет наибольшие трудности и требует некоторого теоретического обоснования.

Способы воздействия на профиль концентраций ключевых компонентов по высоте колонны

Относительная летучесть большинства микропримесей в смеси метанол — вода сильно зависит от концентрации основных компонентов и обычно тем выше, чем больше концентрация воды. Поэтому для управления процессом концентрирования микропримесей важно знание и освоение методов воздействия на распределение ключевых компонентов метанола-сырца (метанола и воды) по высотам ректификационных колонн.

Распределение компонентов бинарной смеси по высоте ректификационной колонны наглядно показывает графическая модель Мак Кеб — Тиле [126], в которой, приняв количество паров (моль) по высоте колонны постоянным, рабочие линии (концентрации встречных потоков пара и жидкости) получаем прямыми: в укрепляющей части колонны линия BD (рис. 5.7), в исчерпывающей части колонны линия EB . Минимальному флегмовому числу (обеспечивающему заданные концентрации вверху и внизу при бесконечном числе ступеней изменения концентраций) соответствует положение рабочих линий EC и CD ; бесконечному соответствует положение рабочих линий EA и AD . При условии равенства концентраций жидкости, стекающей с укрепляющей части колонны, с концентрацией жидкости питания и подаче в колонну питания, подогреваемого до температуры кипения, геометрическим местом точек пересечения рабочих линий укрепляющей и исчерпывающей частей колонны является линия AB (рис. 5.8). При недогреве до температуры кипения питания точка пересечения рабочих линий лежит на линии AC и соответственно на линии AD при частичном перегреве питания, на линии AE при парообразном питании и на линии AN при питании перегретым паром. Положение линий пересечения описывается уравнением [127]:

$$Y = \frac{q}{q-1} \cdot X - \frac{X_F}{q-1}$$

где q — отношение количества тепла, необходимого на перевод 1 моль сырья из рассматриваемого состояния в состояние насыщенного пара, к мольной скрытой теплоте его испарения.

Таким образом, при принятом выше условии изменением теплосодержания питания можно изменить состав жидкой фазы в точке ввода питания в колонну от X_m до X'_m .

Равенство составов питания и жидкости, стекающей с укрепляющей части колонны, является частным случаем возможных составов этих потоков. При выделении ключевых компонентов из смеси, содержащей промежуточные микропримеси (имеющие максимум по высоте колонны), число тарелок в колонне и флегмовое число выбирают из расчета минимального поодаания этих примесей в один из конечных продуктов (отбираемых с верха или низа колонны). Если в такой колонне работать с минимальным флегмовым числом, ограничившись отбором конечных продуктов с максимально допустимым содержанием другого ключевого компонента, рабочие линии укрепляющей и исчерпывающей частей колонны будут касаться равновесной кривой (см. рис. 5.7) в точке C , концентрации жидкости в питании, на ряде тарелок в низу укрепляющей части и в веру исчерпывающей части колонны (кривая $X_W A B P$) будут практически одинаковыми, равны-

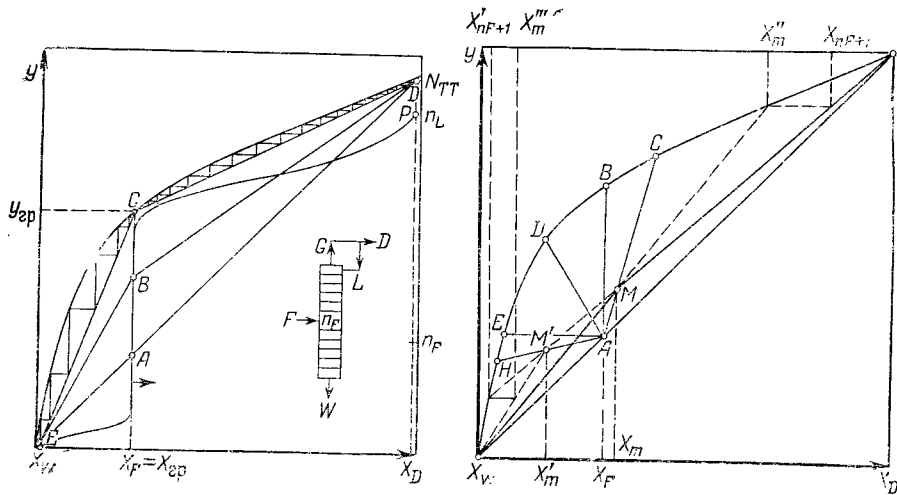


РИС. 5.7. Положение рабочих линий в колонне при разделении бинарной смеси, подогретой до температуры кипения, и равенстве составов питания и жидкости, стекающей из укрепляющей части на тарелку питания. Эюра концентраций низкокипящего компонента по высоте колонны ($X_W A B P$) при минимальном флегмовом числе.

РИС. 5.8. Положение геометрических мест точек пересечения рабочих линий при разном теплосодержании питания. Пределы возможного изменения концентраций ключевых компонентов в зоне ввода питания при неизменном его составе.

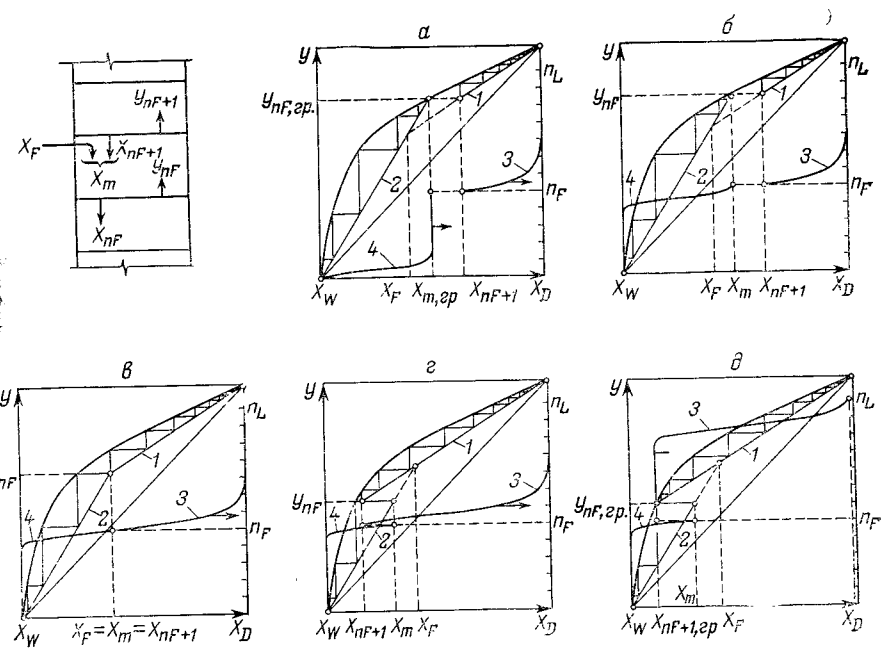


РИС. 5.9. Положение рабочих линий в полной колонне при разных концентрационных режимах и подаче питания с температурой кипения на одну и ту же тарелку:
1, 2 — рабочие линии; 3, 4 — концентрация по высоте колонны.

ми граничной концентрации ($X_{гр}$), при этом будут равными и концентрации пара ($Y_{гр}$). В промышленных условиях сопоставлением этих концентраций можно пользоваться для определения степени приближения работы ректификационной колонны к режиму минимального флегмового числа [123].

При работе на такой колонне с флегмовым числом больше минимального изменением температурного режима можно создать пять характерных концентрационных режимов при постоянном теплосодержании питания (рис. 5.9).

1. Режим граничных концентраций в исчерпывающей части колонны (см. рис. а), при котором рабочая линия только исчерпывающей части касается равновесной линии. На ряде тарелок под точкой ввода питания концентрации компонентов практически достигают граничных. Такой режим соответствует минимальной температуре на контрольной тарелке исчерпывающей части колонны, при которой концентрация примеси низкокипящего ключевого компонента в кубовой жидкости не превышает допустимую. Этот режим позволяет значительно увеличить концентрацию низкокипящего ключевого компонента в веру исчерпывающей части ($X_m = X_{гр}$) и в низу укрепляющей части (X_{nF+1}) по сравнению с его концентрацией в питании (X_F).

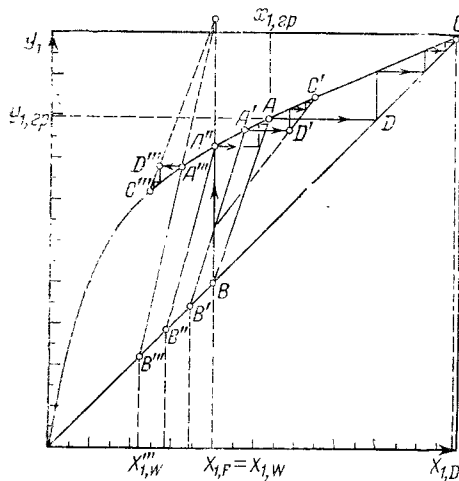


РИС. 5.10. Положение рабочих линий ключевых компонентов в колонне предварительной ректификации при отсутствии отбора дистиллята, количестве паров 0,5 моль и разной подаче воды в дистиллят на 1 моль питания:

ВА (исчерпывающая часть) и DC (укрепляющая часть — без подачи воды); B'A' и D'C' — 0,15 моль воды; B''A'' и точка A'' — 0,4 моль воды; B'''A''' и D'''C''' — 0,8 моль воды.

2. Режим смещения концентрации низкокипящего компонента в исчерпывающую часть (см. рис. б), при котором рабочая линия исчерпывающей части колонны

не доходит до кривой равновесия, а концентрация компонента в жидкости, стекающей с укрепляющей части колонны, по-прежнему выше, чем в питании. Устанавливается такой режим повышением температуры на контрольной тарелке.

3. Идеальный режим (см. рис. в), при котором состав жидкости, стекающей с укрепляющей части колонны, близкий к составу питания, соответствует минимальному числу ступеней изменения концентраций при разделении бинарной смеси до заданных составов конечных продуктов.

4. Режим смещения концентрации высококипящего компонента в укрепляющую часть (см. рис. г) колонны.

5. Режим граничных концентраций в укрепляющей части колонны (см. рис. д), при котором граничные концентрации достигаются в низу укрепляющей части колонны.

Аналогичные концентрационные режимы можно получить изменением точки ввода питания в колонну [127]. Таким образом, при изменении температуры на контрольной тарелке, точки ввода питания в колонну или теплосодержания питания в отдельности либо в комбинации существенно изменяются концентрации ключевых компонентов в зоне ввода питания: от X_{nF+1} до X'_{nF+1} (см. рис. 5.8) в низу укрепляющей части и от X_m'' до X_m''' в верху исчерпывающей части при неизменном составе питания. Этим следует пользоваться для воздействия на положение зоны концентрирования промежуточных примесей.

Очистка ключевых компонентов от примеси в режиме граничных концентраций ключевых компонентов в исчерпывающей части колонны. Изучение условий отделения одновременно всех легколетучих компонентов от ключевых затруднительно, поэтому обычно рассматривают каждую примесь в смеси с ключевыми компонентами — тройную смесь. Вначале анализируют поведение примеси в исчерпывающей части колонны предварительной ректификации. Эта колонна работает в режиме граничных кон-

центраций в исчерпывающей части с граничными концентрациями ключевых компонентов почти по всей высоте этой части (за исключением 3—4 нижних тарелок, рис. 5.10; концентрациям ключевых компонентов на 3-й и выше тарелках соответствует точка А), и анализ сводится к рассмотрению бинарной системы ключевые компоненты — примесь.

Из построения рабочих линий колонны предварительной ректификации для бинарной смеси известны концентрации ключевых компонентов по высоте колонны на каждой ступени изменения концентрации. Им соответствуют коэффициенты фазового равновесия примеси для каждой ступени $K_{2,n}$, равные тангенсу угла наклона линии равновесия примеси (рис. 5.11, а). Для области граничных концентраций ключевых компонентов этот коэффициент постоянный и степень очистки смеси от примесей в рассматриваемой части колонны зависит в основном от взаимного положения рабочей линии и равновесной линии $K_{2,гр}$. Из трех возможных положений: угол наклона рабочей линии ($\text{tg } \beta = L/G$) больше (линия BA'), равен (линия BC) или меньше (линия BC'), чем у равновесной, основные компоненты начинают хорошо очищаться от примесей в третьем случае [124] при

$$K_{2,гр} > L/G \quad (5.1)$$

В первом случае прирост концентрации примеси на каждой ступени снижается по мере подъема вверх по колонне и в точке пересечения А становится близким к нулю (см. рис. 5.11, б). В этой точке образуется зона вторичных граничных концентраций по высоте исчерпывающей части колонны, в которой концен-

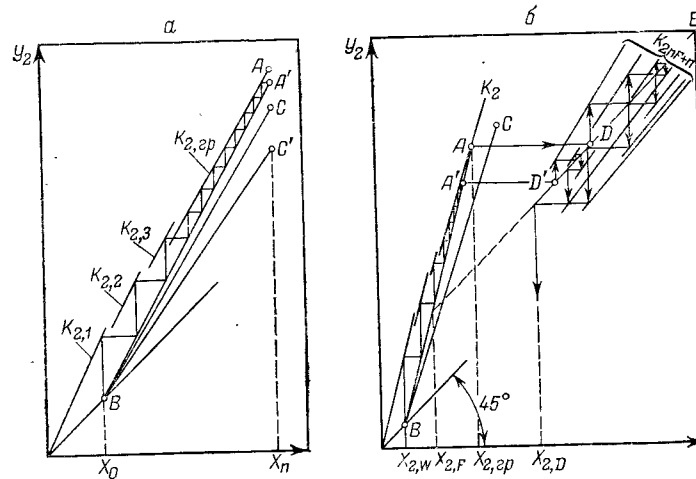


РИС. 5.11. Возможные положения рабочих линий относительно линии равновесия примеси ($K_{2,гр}$) при отделении ее от ключевых компонентов в исчерпывающей части колонны предварительной ректификации:

а — исчерпывающая часть; б — сочетание с укрепляющей частью колонны, работающей без подачи в нее воды.

трация как основных компонентов, так и примеси практически не изменяется. Если для процесса очистки ключевых компонентов от примесей наличие в колонне зоны граничных концентраций ключевых компонентов не мешает процессу, то наличие зоны вторичных граничных концентраций (примеси) невыгодно, так как обозначает исключение этой зоны из процесса очистки. Если для микропримеси, которую желательно выделить на стадии колонны предварительной ректификации, неравенство (5.1) в исчерпывающей части колонны не соблюдается (при анализируемых параметрах процесса), режим колонны изменяют: уменьшают $\text{tg } \beta$ в исчерпывающей части колонны (увеличением расхода греющего пара) или увеличивают $K_{2, \text{гр}}$ подачи в колонну низкокипящего основного компонента — воды. Второй способ предпочтительнее.

Очистка в режиме граничных концентраций в укрепляющей части колонны. Увеличить летучесть примеси в укрепляющей части колонны предварительной ректификации можно дозированием высококипящего ключевого компонента — воды в эту часть колонны, например во флегму. Такая подача создает почти по всей высоте укрепляющей части колонны (кроме нижних 0—5 тарелок) режим граничных концентраций ключевых компонентов (см. рис. 5.10). В режиме, имеющем положение рабочих линий $B'A'$ и $D'C'$, происходит укрепление паров низкокипящим компонентом в основном на трех теоретических тарелках (т.т.). На остальных вышележащих концентрация ключевых компонентов близка к граничной, соответствующей точке C' . В режиме $B''A''$ и A'' рабочая линия укрепляющей части выражена точкой A'' . Концентрация ключевых компонентов по высоте постоянна и равна граничной в исчерпывающей части колонны. В режиме $B'''A'''$ и $D'''C'''$ на нижних 3 т.т. идет абсорбция паров метанола. На вышележащих концентрация ключевых ком-

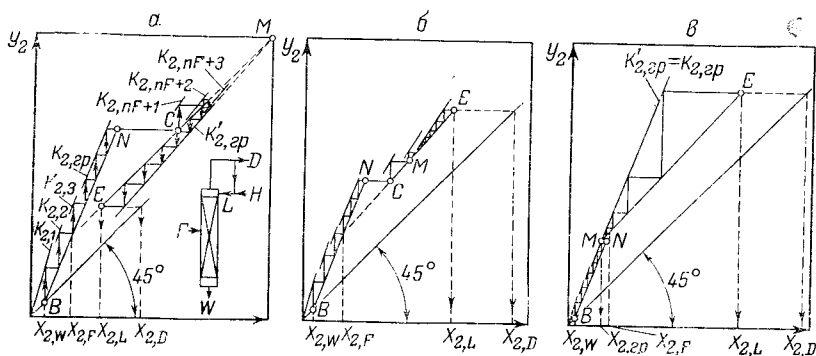


РИС. 5.12. Графические модели профилей изменения концентрации микропримеси в укрепляющей части колонны предварительной ректификации, работающей с подачей воды во флегму:

a — профиль убывающей концентрации; b — профиль возрастающей концентрации; v — профиль возрастающей концентрации с зоной вторичных граничных концентраций.

понентов близка к граничной, соответствующей точке C''' . Таким образом, при подаче воды в верх колонны анализ отделения микропримеси от ключевых компонентов в укрепляющей части колонны можно также свести к варианту разделения бинарной смеси: ключевые компоненты — примесь. На рис. 5.12 представлены графические модели вариантов режимов с разными профилями изменения концентрации микропримеси. Профиль убывающей концентрации имеет место при коэффициенте относительной летучести примеси меньше единицы ($\alpha < 1$), профиль постоянной концентрации при $\alpha = 1$, когда при построении ступеней изменения концентрации неравновесные концентрации пара и жидкости попадают в точку M , и профиль возрастающей концентрации имеет место при $\alpha > 1$, когда построение ступеней изменения концентраций на равновесной $K'_{2, \text{гр}}$ производится выше точки M . На рис. 5.12, v приведен граничный случай работы колонны в ректификационном режиме, когда коэффициент фазового равновесия примеси в исчерпывающей и укрепляющей частях равны.

Варианты положений рабочих линий в укрепляющей части колонны предварительной ректификации многочисленнее, чем в исчерпывающей. В последней возможно только $\text{tg } \beta > 1$, а в укрепляющей части — все три случая: $\text{tg } \beta > 1$ при $H > D \geq 0$ (количество дозируемой воды больше отбираемого от дистиллята предгона), $\text{tg } \beta = 1$ при $H = D$ и $\text{tg } \beta < 1$ при $H < D \leq G$. При всех прочих равных условиях различие соотношений сказывается лишь в том, что с уменьшением $\text{tg } \beta$ увеличивается степень концентрирования микропримеси на верхних тарелках, что способствует уменьшению необходимого числа ступеней изменений концентраций для укрепляющей части колонны.

Работа колонны предварительной ректификации

Назначение колонны предварительной ректификации — отделение основного количества легколетучих примесей и некоторых углеводородов. Высоту ее выбирают на основании результатов экспериментальных исследований, которыми установлено, что высота укрепляющей части определяется содержанием микропримесей в метаноле-сырце и величиной отбора предгона. Так, при отборе 1% (масс.) предгона (от питания при паровом числе 0,7 [123]) легколетучие примеси концентрируются на 8—9 верхних тарелках (рис. 5.13, a); при отборе до 0,67% (масс.) предгона зона концентрирования распространяется до 19 тарелок. В исчерпывающей части колонны концентрация примесей резко снижается и, начиная с 10-й тарелки, находится на уровне, который почти не влияет на качество кубовой жидкости. Перманганатная проба потоков по высоте колонны (см. рис. 5.13, b) обратно пропорциональна содержанию легколетучих примесей в потоке. Ввод питания в зону концентрирования примесей (30 тарелка) ухудшает очистку метанола-сырца (кривые 3). Нормальным режимом работы колонны следует считать такой отбор

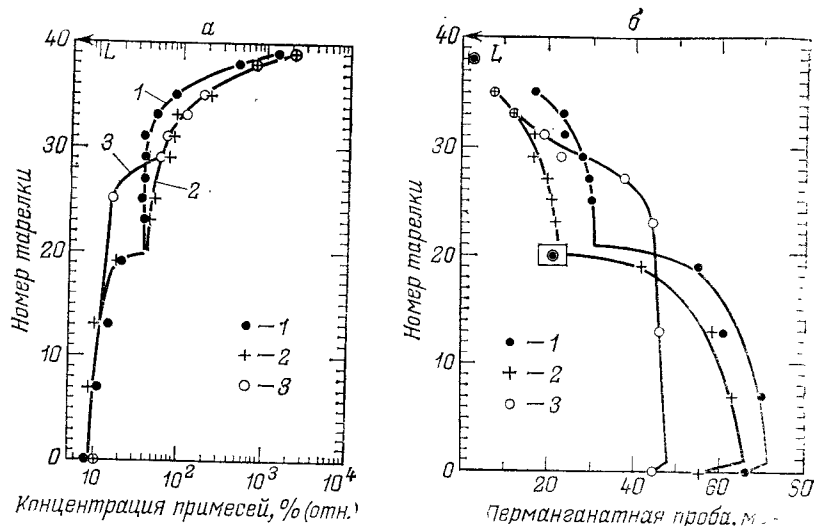


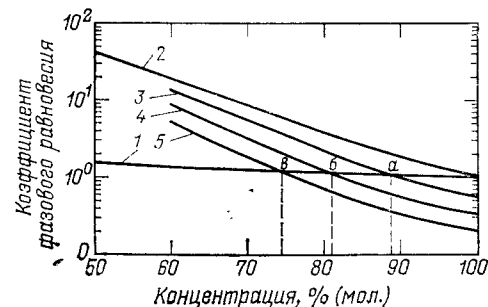
РИС. 5.13. Распределение суммы легколетучих примесей по высоте колонны, выраженной в % от концентрации их в питании (а) и показателем перманганатная проба (б):

1 — 1% (масс.) предгона, подача питания на 20 тарелку; 2 — 0,67% (масс.) предгона, подача питания на 20 тарелку; 3 — 0,67% (масс.) предгона, подача питания на 30 тарелку.

предгона и точку ввода питания, когда на 2—4-х нижних тарелках укрепляющей части концентрация примесей постоянная. Для очистки метанола-сырца, использованного в работе [123], при отборе 0,7% (масс.) предгона (паровое число 0,7) достаточно иметь колонну с 30—35 тарелками, из них 19—20 для укрепляющей части колонны, при этом на нижних 3—4 тарелках концентрация микропримесей будет практически постоянна. Увеличением отбора предгона колонны можно уменьшить число необходимых тарелок в укрепляющей части.

Технологический режим колонны предварительной ректификации в значительной мере определяется также наличием в метаноле-сырце углеводородов. Декан — последний член гомологического ряда парафиновых углеводородов нормального строения, образующих с метанолом азеотропную смесь. Поэтому углеводороды C_3 — C_9 можно отнести к головным [124] примесям колонны, которые, отделяясь вместе с остальными легколетучими примесями, выводятся с предгоном. Углеводороды C_{14} и выше, имея температуру кипения выше (см. табл. 5.2), чем у воды, и не образуя с водой азеотропной смеси, выводятся в основном из куба колонны основной ректификации вместе с реакционной водой. Таким образом, в метанол-ректификат могут попасть углеводороды от C_9 до C_{13} . Для анализа распределения углеводородов по колоннам ректификации авторы считают достаточным [125] из каждой группы с одинаковой молекулярной

РИС. 5.14. Коэффициент фазового равновесия метанола (1), декана (2), ундекана (3), додекана (4) и тридекана (5) при разной концентрации метанола в жидкости.



массой рассматривать по одному представителю — углеводороду нормального строения.

Летучесть рассматриваемых углеводородов в смеси с метанолом и водой сильно возрастает при увеличении содержания воды в смеси (рис. 5.14: содержание углеводорода 0,01% мол. и давление 0,1013 МПа). Коэффициент относительной летучести больше единицы для ундекана, додекана и тридекана достигается при концентрации воды соответственно 11,3, 19,0, 25,6% (мол.).

Расчет профилей концентраций углеводородов C_{10} — C_{12} по высоте колонны, выполненный методом «от тарелки к тарелке» по полученным равновесным данным тройной смеси без учета влияния остальных примесей, показывает (рис. 5.15), что степень очистки метанола-сырца (отношение концентрации в питании к концентрации в кубе [124]) от декана составляет 1,26. Ундекан (рис. 5.16, кривая 1: 0,01% масс. $C_{11}H_{24}$, паровое число 0,5, флегмовое число 24) и последующие углеводороды в этих усло-

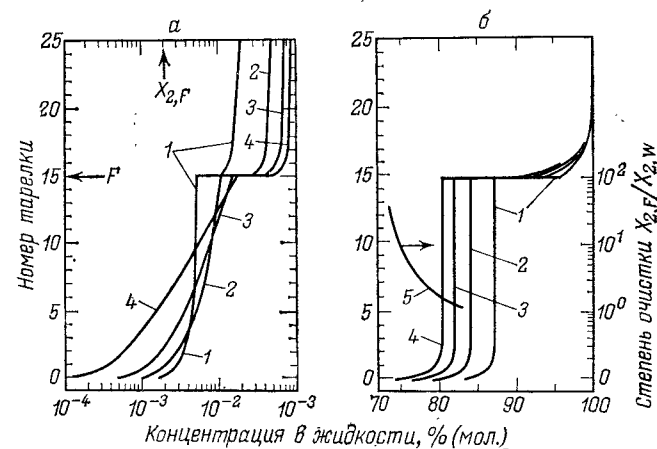


РИС. 5.15. Распределение декана (а) и метанола (б) по высоте колонны при разделении смеси метанол — вода — декан (0,1% масс.):

1 — без разбавления водой (воды в сырье 10% масс., или 16,5% мол.); 2 — разбавление водой до 12,7% (масс.), или 20,5% (мол.); 3 — до 14,4% (масс.), или 23% (мол.); 4 — до 15,8% (масс.), или 25% (мол.); 5 — изменение степени очистки сырья от декана в зависимости от концентрации метанола в кубе колонны.

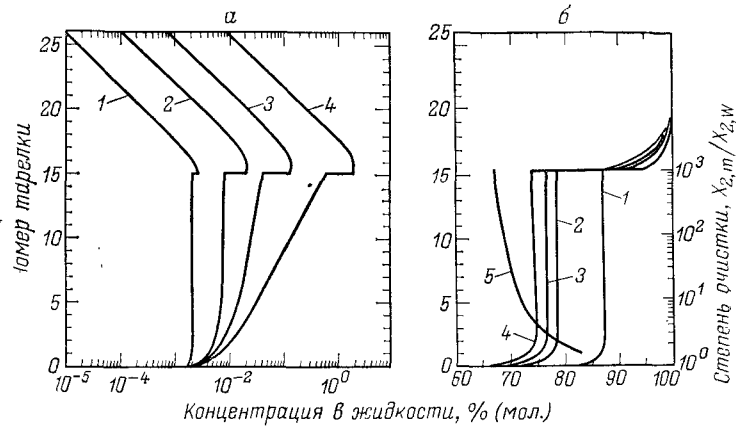


РИС. 5.16. Распределение ундекана (а) и метанола (б) по высоте колонны при разделении смеси метанол — вода — ундекан:

1 — без разбавления водой (воды в сырье 10% масс., или 16,5% мол.); 2 — разбавление водой до 17,5% (масс.), или 27,5% (мол.); 3 — до 19,4% (масс.), или 30,3% (мол.); 4 — до 21,3% (масс.), или 32,5% (мол.); 5 — изменение степени концентрирования ундекана в зависимости от концентрации метанола в кубе колонны.

виях в предгон практически не попадают. Они полностью выводятся из куба колонны предварительной ректификации и направляются в колонну основной ректификации. Из последней, как покажет дальнейший анализ, декан и ундекан попадают в метанол-ректификат. Чтобы отделить от метанола-сырца декан и ундекан на стадии предварительной ректификации, необходимо обеспечить неравенство 5.1 для этих углеводородов.

Добавление воды в питание до 14,4% (масс.) (кривая 3, см. рис. 5.15) обеспечивает это неравенство для декана, степень очистки достигает 4,21 ($K_{2,гр}=3,18$; $\operatorname{tg} \beta=2,96$, степень концентрирования декана в исчерпывающей части колонны $\approx 3,1$). С увеличением содержания воды в питании до 15,8% (масс.) (кривая 4) достигаемая степень очистки равна 15,3, т. е. более чем достаточно для очистки метанола-сырца от декана.

При принятом $\operatorname{tg} \beta=2,96$ неравенство 5.1 для ундекана соблюдается при концентрации воды в зоне граничных концентраций ключевых компонентов 23,7% (мол.), см. рис. 5.14, или в питании $\approx 19,4\%$ (масс.), кривая 3, рис. 5.16. Степень концентрирования примеси при этом увеличивается до 23,3. В дальнейшем незначительное увеличение концентрации воды в питании резко повышает степень концентрирования (кривая 4). Однако во всех случаях максимум содержания ундекана находится в зоне ввода питания. Вверх по укрепляющей части концентрация углеводорода снижается из-за снижения концентрации воды, и с предгоном ундекан практически не выводится. Если бы стояла задача отделить только ундекан и вывести его с фракцией, отбираемой от дистиллята, можно было бы уменьшить укрепляющую часть колонны до 0—5 т.т. Но метанол-сырец содержит и другие

микропримеси, которые также необходимо отделить на этой стадии, и высота укрепляющей части колонны определена зоной концентрирования этих примесей.

При получаемой степени концентрирования можно организовать боковой отбор ундекансодержащей фракции с тарелок над или под точкой ввода питания, но при этом содержание ундекана на тарелках исчерпывающей части колонны будет достаточно высоким и при возможных колебаниях соотношения L/G или концентрации воды в этой части колонны можно ожидать периодических проскоков ундекана в колонну основной ректификации, что нежелательно. Поэтому область максимальной концентрации ундекана целесообразно переместить в верх укрепляющей части колонны предварительной ректификации. Для этого необходимо в колонне вести режим граничных концентраций в укрепляющей части. Рассмотрим случай разбавления метанола-сырца до 19,4% (масс.) водой (рис. 5.17: в метаноле-сырце содержится 0,01% масс. $C_{11}H_{24}$ и 10% масс. воды, паровое число 0,5, отбор дистиллята 0,02 моль). Вода (0,165 моль на 1 моль кубовой жидкости) распределяется между питанием и дистиллятом, выходящим из конденсаторов, в разном соотношении. При подаче 0,01 моль воды в дистиллят ундекан по укрепляющей части колонны распределяется с профилем убывающей концентрации; при 0,0358 моль воды создается профиль постоянной концентрации со степенью очистки метанола-сырца от ундекана, равной 3. Далее образуется профиль возрастающей концентрации, а при 0,05 моль воды и более возникает зона с вторичной граничной

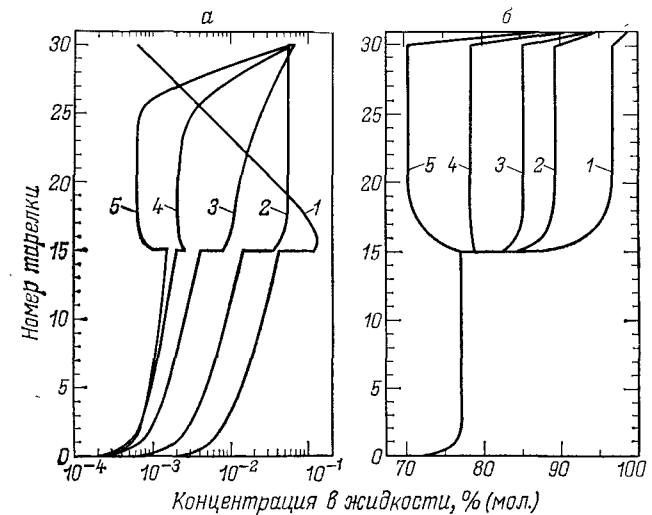


РИС. 5.17. Распределение ундекана (а) и метанола (б) по высоте колонны. На 1 моль кубовой жидкости вода вводится:

1 — 0,01 моль в дистиллят и 0,155 моль в питание; 2 — 0,0358 моль в дистиллят и 0,1292 моль в питание; 3 — 0,05 моль в дистиллят и 0,115 моль в питание; 4 — 0,08 моль в дистиллят и 0,085 моль в питание; 5 — 0,12 моль в дистиллят и 0,045 моль в питание.

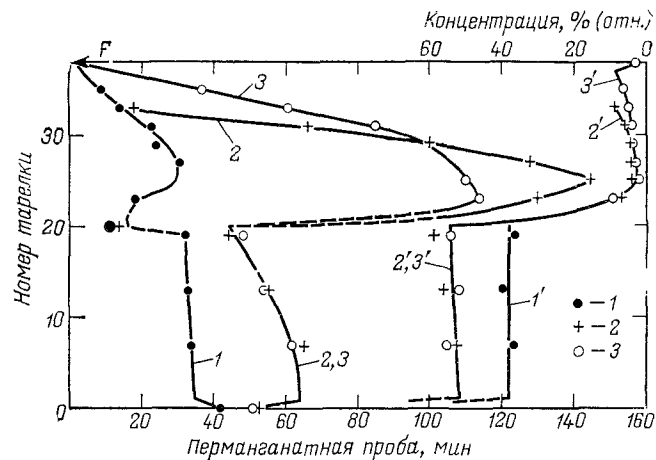


РИС. 5.18. Изменение перманганатной пробы жидкой фазы по высоте колонны (1, 2, 3) и концентрации спиртов (1', 2', 3') при введении воды в укрепляющую часть колонны в % от содержания их в питании.

концентрацией. Дозирование воды в количестве более 0,085 моль переводит укрепляющую часть колонны в абсорбционный режим.

Ввод воды в укрепляющую часть колонны повышает летучесть не только углеводородов, но и других микропримесей. В результате изменяются и качественные показатели жидкой фазы по высоте колонны. Был проведен сопоставительный экспериментальный анализ трех режимов работы (рис. 5.18):

- а) без добавления конденсата и разбавления питания водой (кривая 1);
- б) с дозированием конденсата с температурой 30 °С на 33-ю тарелку (до содержания воды в граничных условиях укрепляющей части колонны ≈ 27% мол., кривая 2);
- в) с дозированием конденсата во флегму (кривая 3).

Во всех случаях питание подавалось на 20-ю тарелку, количество паров в веру колонны и отбор предгона соответственно 66 и 1% (масс.) от количества питания, температура питания 51 °С и орошения 47 °С. Было показано, что подача конденсата снижает концентрацию легколетучих примесей в низу укрепляющей части колонны, а перманганатная проба жидкой фазы по высоте колонны значительно увеличивается. «Обводнение» внутренней флегмы укрепляющей части повышает также летучесть примесей с температурой кипения выше, чем у метанола. Они поднимаются вверх по укрепляющей части колонны (кривые 2', 3'), при этом в предгон попадают высококипящие компоненты, которые в условиях колонны основной ректификации попадают в метанол-ректификат, снижая его перманганатную пробу. Повышению содержания таких примесей в предгоне колонны предварительной ректификации способствует подача питания

Таблица 5.7. Равновесие жидкость — пар в системах метанол — нонан — декан и метанол — декан

Концентрация в жидкости, % (мол.)		Концентрация в паре, % (мол.)		Коэффициент фазового равновесия	
нонана	декана	нонана	декана	нонана	декана
Метанол — нонан — декан					
0,9920	0,0297	1,7900	0,0239	1,804	0,8047
Метанол — декан					
—	0,0118	—	0,0123	—	1,0424
—	0,0568	—	0,0574	—	1,0105
—	0,1230	—	0,1230	—	1,0000
—	0,2740	—	0,2720	—	0,9927
—	0,9320	—	0,7530	—	0,8079

при температуре его кипения или частично перегретою, что не всегда делается в производственных условиях.

Из колонны предварительной ректификации с предгоном необходимо обязательно отвести углеводороды с числом углеводородных атомов C₃—C₁₁. При содержании их в метаноле-сырце ≈ 0,03% (масс.) и отборе 1% (масс.) предгона концентрация углеводородов в последнем будет находиться на уровне 3% (масс.). Данные по равновесию жидкость — пар показывают (табл. 5.7), что присутствие легких углеводородов в смеси снижает коэффициент фазового равновесия более тяжелого углеводорода. Исключить это нежелательное явление можно, удалив из флегмы легкие углеводороды разбавлением ее водой. Это является и очисткой укрепляющей части колонны от углеводородов — гарантией непопадания упомянутых углеводородов в колонну основной ректификации при нарушении режима колонны предварительной ректификации.

Для определения условий отслаивания углеводородов от флегмы исследовали предгон, отобранный при переработке метанола-сырца, полученного при разных объемных скоростях в цикле синтеза: 13000, 9100 и 4700 ч⁻¹. При одинаковом отборе предгона содержание в них углеводородов было равным 1,4, 1,8 и 2,5% (масс.). Смещение выделенных предгонов с разным количеством во-

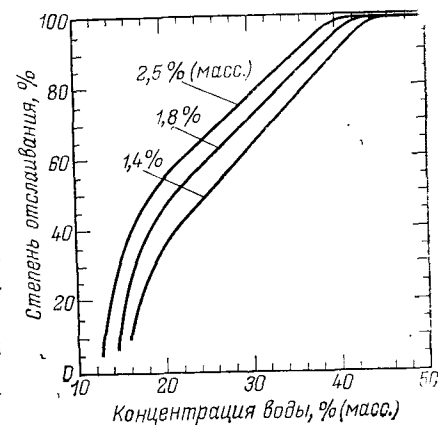


РИС. 5.19. Степень расслаивания дистиллята при разбавлении его водой и разной концентрации углеводородов.

ды показывает, что степень отслаивания углеводородной фракции (отношение количества отслоившегося углеводородного слоя к максимально возможному) при данном разбавлении зависит от концентрации углеводородов в смеси (рис. 5.19). Практически полное отслаивание углеводородов происходит при разбавлении дистиллята до $\approx 45\%$ (масс.) воды в смеси. Содержание метанола в углеводородном слое при 20°C находится на уровне 3% (масс.).

Работа колонны основной ректификации

Колонна основной ректификации предназначена для выделения метанола-ректификата из очищенного от легколетучих примесей метанола-сырца.

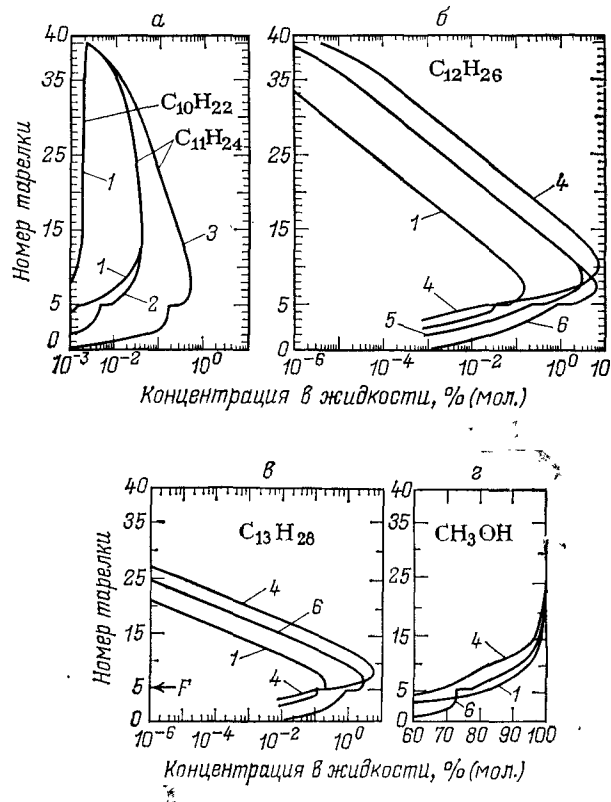
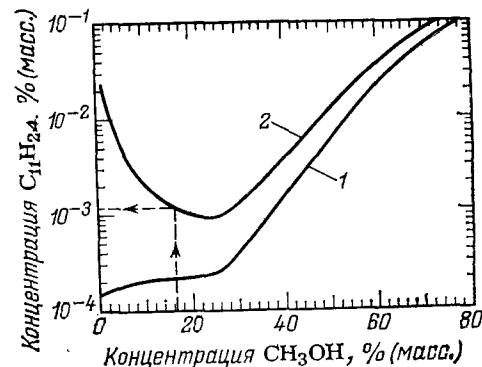


РИС. 5.20. Распределение по высоте колонны в жидкой фазе декана и ундекана (а), додекана (б), тридекана (в) и метанола (г) при разделении тройной смеси метанол — вода — углеводород в различных режимах ведения процесса:

1 — идеальный режим, $R=1,2$ 10% (масс.) воды в питании; 2 — режим смещения низкокипящего компонента ниже ввода питания на 3 т.т., $R=1,2$, 10% (масс.) воды в питании; 3 — то же, $R=1,6$; 4 — идеальный режим, $R=1,2$, 20% (масс.) воды в питании; 5 — режим смещения низкокипящего компонента ниже ввода питания на 2 т.т., $R=1,2$, 20% (масс.) воды в питании; 6 — то же, на 4 т.т.; концентрация углеводородов в питании, % (масс.): $1 \cdot 10^{-2}\%$ $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, $1 \cdot 10^{-3}\%$ $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$, $1 \cdot 10^{-4}\%$ $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$, $1 \cdot 10^{-3}\%$ $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$; количество фракции «метанол — масло — вода» — 2% (масс.) от питания.

РИС. 5.21. Концентрации ундекана, вызывающие первые следы опалесценции в смесях вода — метанол (1), и концентрация его в безводном метаноле перед смешением с водой (2).



Распределение углеводородов по высоте колонны. Расчет движения микропримесей углеводородов по высоте укрепляющей части колонны основной ректификации, эквивалентной 35 т.т.

(метанол-ректификат отбирается от дистиллята, микропримесь углеводорода выводится с метанолом-ректификатом и фракцией «метанол — масло — вода», взаимное влияние микропримесей отсутствует), показывает, что декан в условиях этой колонны является чисто головной примесью (рис. 5.20). При содержании декана в метаноле-сырце, например, $0,005\%$ (масс.) на выходе из колонны предварительной ректификации без разбавления метанола-сырца водой его будет $0,005 : 1,26 = 0,00397\%$ (масс.) и в метаноле-ректификате $\approx 0,0044\%$ (масс.).

Как следует из рис. 5.21, получаемая в метаноле концентрация декана недопустима, так как водно-метанольная смесь мутнеет уже при содержании углеводорода $0,0013\%$ (масс.). Следовательно, выделять декан необходимо на предшествующих основной ректификации стадиях разделения метанола-сырца.

Эпюра распределения ундекана по высоте колонны основной ректификации показывает, что он является верхней промежуточной примесью. При флегмовом числе $1,1-1,2$ практически весь ундекан отводится с метанолом-ректификатом. Существенно сместить вниз зону максимума и увеличить степень концентрирования можно только увеличением флегмового числа. Например, при $R=1,6$ соответственно на 6 т.т. и степени концентрирования 240. Однако вывод ундекана с боковой фракцией при повышенном флегмовом числе связан с дополнительными энергетическими и капитальными затратами. Поэтому целесообразно также и ундекан извлекать из метанола-сырца на стадии, предшествующей колонне основной ректификации.

Додекан и тридекан — также верхние промежуточные примеси (см. рис. 5.20, б и в). В колонне основной ректификации от этих примесей метанол-ректификат будет достаточно хорошо очищаться отбором углеводородной фракции. Эпюры концентраций додекана и тридекана по высоте колонны основной ректификации при разделении разбавленного в колонне предварительной ректификации водой метанола-сырца, полученные для разных концентрационных режимов, не имеют принципиальных отличий от эпюр для неразбавленного метанола-сырца. С углеводородной фракцией, отбираемой из зоны максимума додекана,

будет отводиться и тридекан. Таким образом, ведение на колонне предварительной ректификации режима с дозированием воды в укрепляющую часть и отбором додекан-тридекановой фракции с колонны основной ректификации позволяет снизить необходимое флегмовое число в ней до 1,1—1,2, обычно поддерживаемого при разделении метанола-сырца, получаемого 30 МПа.

Определение точки отбора метанола-ректификата. Исследование распределения остаточных легколетучих примесей по высоте колонны показывает, что одна их часть (в основном, диметиловый эфир, изобутилметиловый эфир, легкие углеводороды, диметоксиметан, метилформиат, ацетальдегид, ацетон и др.) имеет максимум концентрации во флегме и частично выводится с предгоном. Другая часть (преимущественно углеводороды, образующие с метанолом азеотропные смеси: метилпропионат, 2-метилпропаналь, бутанон-2 и др.) сопутствуют метанолу по всей высоте колонны и выводятся из нее в основном с метанолом-ректификатом. Зонального скопления каких-либо легколетучих углеводородов по высоте колонны не наблюдается.

Концентрирование некоторых легколетучих микропримесей во флегме и вывод их с предгоном позволяет снизить содержание примесей в метаноле-ректификате всего лишь на 10—20%. Чтобы определить, какое влияние на качество метанола-ректификата оказывает такая его доочистка, были испытаны [128] два режима работы колонны основной ректификации: обычный — с отбором ректификата на шесть тарелок ниже ввода флегмы (66 тарелка) и режим без концентрирования легколетучих с от-

бором ректификата от дистиллята. Было получено (рис. 5.22), что, хотя количество примесей в метаноле-ректификате во втором режиме возрастает незначительно, всего лишь до уровня их содержания в питании, перманганатная проба метанола-ректификата снижается в 2 раза. Это свидетельствует о накоплении в предгоне колонны основной ректификации преимущественно нежелательных примесей и подтверждает нецелесообразность отбора метанола-ректификата от дистиллята. Интересным в этих опытах оказалось наличие максимума на кривой распределения перманганатной пробы жидкой фазы по высоте колонны для режима с отбором метанола-ректификата от дистиллята (подтверждаются данные, полученные при отборе утилизируемого метанола от дистиллята (см. табл. 5.6). Наличие его свидетельствует о том, что легкоокисляемые легколетучие примеси в любом режиме имеют зону концентрирования в веру колонны. Совпадение максимумов кривых показывает, что для обоих режимов эта зона одинакова и составляет 3—5 тарелок. Метанол с лучшим показателем перманганатной пробы находится непосредственно под этой зоной. В этой же точке наблюдается минимальный показатель содержания альдегидов и кетонов в жидкой фазе (рис. 5.23). Таким образом, зона метанола-ректификата лучшего качества находится на 4—6 тарелок ниже тарелки ввода флегмы в колонну.

Распределение спиртов по высоте исчерпывающей части колонны. На рис. 5.24 приведены эпюры примесей спиртов, полученные [129] при работе колонны в режиме граничных концентраций в исчерпывающей ее части (подача питания на 30-ю тарелку, $R=1,1$). Анализы по высоте колонны отбирались как в период концентрирования спиртов, так и в период установившейся работы колонны с отбором фракции «метанол — масло — вода» с 7-й тарелки (3, 4, 5). Максимум скопления каждого из рассматриваемых членов гомологического ряда алифатических спиртов (кроме метанола) в условиях исчерпывающей части колонны основной ректификации размещены близко друг от друга — в пределах 1—2 тарелок. Особенностью изменения эпюр рассматриваемых примесей является также то, что в процессе накопления концентрация их увеличивается вверх по колонне, к точке ввода питания. Это хорошо видно из сравнения кривых I и II, особенно для ближайших гомологов метанола.

Рис. 5.23. Распределение альдегидов + кетонов по высоте колонны основной ректификации.

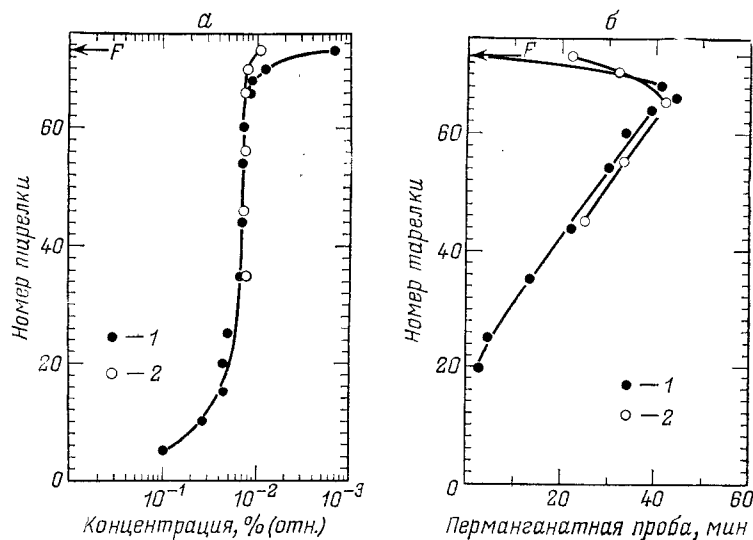
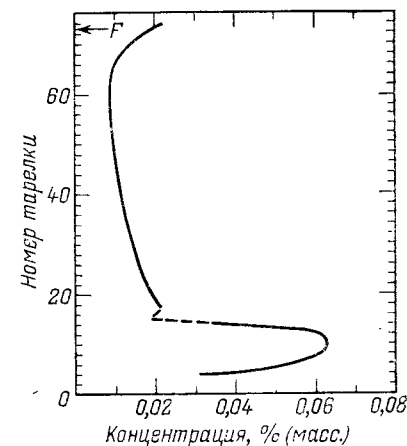


РИС. 5.22. Распределение суммы легколетучих примесей по высоте колонны основной ректификации, выраженной в % от концентрации их в питании (а) и показателем перманганатная проба (б):

1 — отбор ректификата на 6 тарелок ниже точки ввода орошения в колонну; 2 — отбор ректификата от дистиллята.

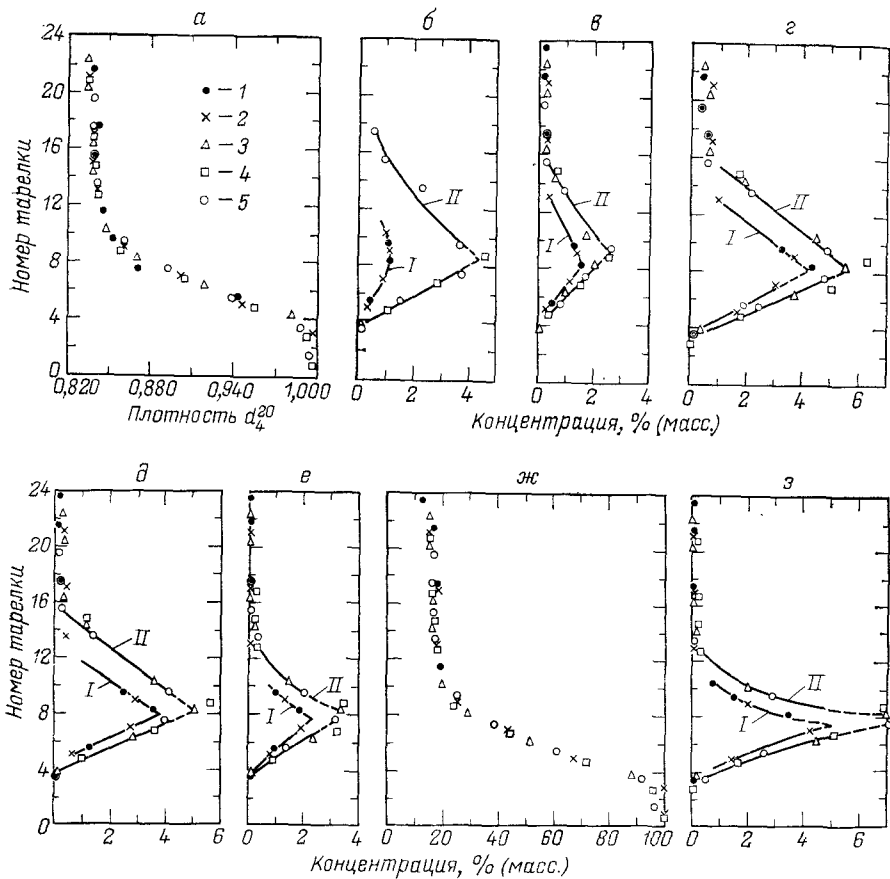


РИС. 5.24. Распределение по высоте исчерпывающей части колонны основной ректификации плотности жидкой фазы (а), этанола (б), бутанола-2 (в), пропанола-1 (г), 2-метилпропанола-1 (д), пентанола (е), воды (ж) и суммы спиртов C_3 и выше (з):

I — в начале накопления примесей; II — при установившемся режиме.

Плотность желаемого состава фракции «метанол — масло — вода», отбираемой из исчерпывающей части колонны, можно легко найти по рис. 5.24, а: для точки максимума содержания спиртов она находится в пределах 0,865—0,875.

Вывод спиртов из системы. В существующих схемах спирты выводятся из системы в виде фракции из разделительных сосудов колонны основной ректификации или колонны «метанол — масло — вода». Возможность получения фракции спиртов расслоением при разделении метанола-сырца, полученного под давлением 30 МПа, объясняется ограниченной смешиваемостью ос-

новного компонента (см. табл. 5.1) — 2-метилпропанола-1 (изобутилового спирта) с водой. Система метанол — вода — 2-метилпропанол-1 также ограниченно растворима не только при 20 °С, но и при температуре кипения (рис. 5.25, а). Максимальная концентрация метанола в гетерогенной смеси этой системы составляет 14,3% (масс.) метанола [152]. При расслоении 2-метилпропанол-1 вместе с примесями бутанола-1 и пентанолов экстрагирует частично и водорастворимые спирты (метанол, этанол, пропанол-1, бутанол-2). Наличие водорастворимых спиртов ухудшает расслоение фракции из-за уменьшения концентрации расслаивающего компонента. При оценке возможности расслоения смеси спиртов этанол можно рассматривать как метанол из-за примерно одинакового положения кривых растворимости (содержание этанола в критической точке при 20 °С \approx 16% (масс.)). Пропанол-1 ухудшает расслоение по сравнению с метанолом и

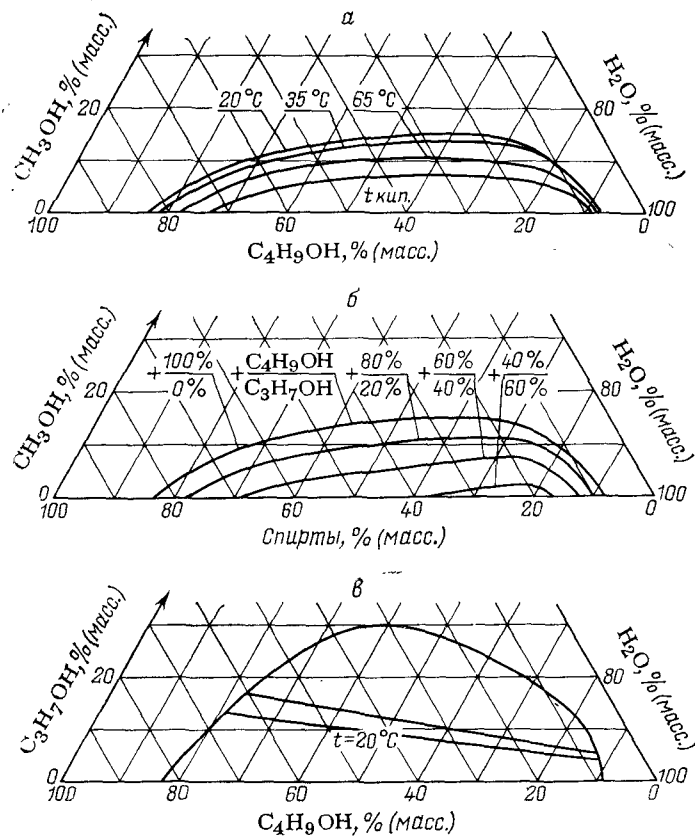


РИС. 5.25. Кривые растворимости системы метанол — вода — 2-метилпропанол-1 при разных температурах (а), системы метанол — вода — пропанол-1 — 2-метилпропанол-1 при 20 °С (б) и системы пропанол-1 — вода — 2-метилпропанол-1 (в).

этанолом в меньшей степени (см. рис. 5.25, в). В метаноле-сырце, получаемом под давлением 5 МПа, содержание водорастворимых спиртов (пропанола-1, бутанола-2) в 1,5 раза больше, чем 2-метилпропанола-1 и остальных ограниченно растворимых спиртов. Если первые отнести полностью к пропанолу-1, а вторые — к 2-метилпропанолу-1, то в первом приближении представление об условиях расслаивания фракции «метанол — масло — вода», получаемой из такого метанола-сырца, можно получить из данных по взаимной растворимости системы метанол — вода — пропанол-1 — 2-метилпропанол-1. Из рис. 5.25, б следует, что при отношении пропанола-1 к 2-метилпропанолу-1, равном 60:40, гетерогенная область в системе сужается по сравнению с системой метанол — вода — 2-метилпропанол-1 в 6 раз, до содержания метанола в смеси меньше 2,5% (масс.). Наличие во фракции «метанол — масло — вода» спиртов с числом углеродных атомов 5 будет способствовать расширению области расслоения, наличие этанола — сужению. Поскольку во фракции «метанол — масло — вода» содержится метанола значительно больше, чем 2,5% (масс.), а при разбавлении ее водой, экстрагирующей водорастворимые спирты, с последующим возвратом водного слоя в колонну увеличится отношение водорастворимых к ограниченно растворимым в этой фракции спиртам, установка разделительного сосуда в таком процессе нецелесообразна. Высшие спирты необходимо выводить из колонны основной ректификации в виде фракции «метанол — масло — вода» в смеси с метанолом и водой.

КАЧЕСТВО МЕТАНОЛА-РЕКТИФИКАТА И ПУТИ ЕГО ПОВЫШЕНИЯ

К метанолу-ректификату, выпускаемому промышленностью, предъявляются высокие требования, регламентируемые ГОСТ 2222—78:

Показатели	Высший сорт	Первый сорт
Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость без примесей	прозрачная жидкость без нерастворимых примесей
Плотность d_4^{20}	0,791—0,792	
Температурные пределы		
предел кипения, °С	64,0—65,5	
99% продукта перегоняется в пределах, °С, не более	0,8	1,0
Испытание с $KMnO_4$ (перманганатная проба), мин, не менее	60	30
Содержание, % (масс.), не более		
воды	0,05	0,08
свободных кислот в пересчете на муравьиную кислоту	0,0015	0,0015
альдегидов и кетонов в пересчете на ацетон	0,003	0,008
то же, на формальдегид	Не нормируется	0,005

летучих соединений железа в пересчете на железо	0,00001	0,0905
аммиака и аминсоединений в пересчете на аммиак	0,00001	Не нормируется
хлора	0,0001	} Должен выдерживать качественный анализ
серы	0,0001	
нелетучего остатка	0,001	0,002
этанола	0,01	Не нормируется
Удельная электрическая проводимость, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹ , не более	3·10 ⁻⁷	Не нормируется
Смешиваемость с водой	Смешивается с водой без следов помутнения и опалесценции	

Плотность метанола-ректификата в сочетании с показателями пределы кипения и содержание воды служит потребителям для опознавания метанола. Пределы кипения (показатель наиболее объективный, когда испарение ведется досуха со скоростью 2 капли в минуту в конце испарения) служат показателем качества преимущественно для метанола 1-го сорта. Расширение пределов кипения метанола возможно из-за завышенного содержания в нем этанола, 1-метилэтанола-1. Содержание воды в процессе работы колонны основной ректификации постоянно контролируется при получении метанола-ректификата 1-го сорта. При получении метанола-ректификата высшего сорта, содержащего этанола менее 0,01% (масс.), необходимость в определении содержания воды отпадает, так как ее концентрация более чем на порядок меньше концентрации этанола.

Испытания с перманганатом калия (перманганатная проба) — наиболее чувствительный показатель к изменению качества метанола-сырца и режима ректификации. Повышение содержания в метаноле-сырце спиртов $C_2—C_6$, карбониллов железа и аминов ведет к снижению перманганатной пробы у метанола-ректификата. Сами по себе алифатические спирты как микропримеси не снижают перманганатной пробы, но их образованию способствует и образование соединений с кратными связями, легко окисляемых перманганатом калия. Поэтому общее содержание спиртов $C_2—C_6$ в метаноле-сырце — индикатор наличия в нем микропримесей непредельных соединений. Уменьшению показателя перманганатная проба метанола-ректификата способствует также контакт его с окружающей атмосферой и солнечная радиация.

Используемая в стандарте методика определения показателя содержания альдегидов и кетонов чувствительна не только к альдегидам и кетонам, но и к ряду соединений с кратными связями, присутствующих в микроколичест-

вах, например, винилацетату, пропин-2-олу 1 (пропаргиловому спирту) и др. Ниже показана чувствительность методик определения содержания альдегидов и кетонов в метаноле-ректификате к различным соединениям, искусственно добавленным в метанол в количестве 0,05% (масс.):

Примесь	Концентрация, % (масс.), определенная	
	с охлаждением пробы*	без охлаждения пробы**
Метанол	0,0012	0,0163
Бензол	0,0014	0,0203
Ацетон	0,0312	0,0856
Акролеин	0,0337	0,0488
Ацетальдегид	0,0412	0,0570
Винилацетат	0,0213	0,0617
Пропин-2-ол-1	0,0139	0,0326

* По ГОСТ 2222—78. К 100 мл метанола 30 мл 1 н. раствора NaOH, охлажденных до 2 °С, добавляют 50 мл 0,1 н. раствора иода и после 5 мин нейтрализуют 31 мл 1 н. раствора H₂SO₄ с последующим оттитровыванием избытка иода.

** К 10 мл 10%-го водного раствора метанола добавляют 20 мл 1 н. раствора NaOH и 10 мл 0,1 н. раствора иода и после 10 мин при комнатной температуре нейтрализуют 21 мл 1 н. раствора H₂SO₄ с последующим оттитровыванием избытка иода.

Это — суммарный показатель содержания микропримесей, реагирующих с иодом. Поэтому противоположный характер эиор распределения по высоте колонны основной ректификации содержания альдегидов и кетонов, а также показателя перманганатная проба (см. рис. 5.22, б и 5.23) не следует воспринимать как отрицательное влияние микропримесей альдегидов и кетонов вообще на этот показатель. Добавление чистых индивидуальных веществ в метанол показало, что ацетон, 2-бутанон, диметоксиметан, метоксигетоксиметан не влияют на скорость восстановления перманганата калия, если содержатся в количестве менее 0,01 моль/л. Анализ качественных показателей метанола-ректификата, получаемого по разной технологии, показывает, что при разделении метанола-сырца, синтезированного при 5 МПа, содержание альдегидов и кетонов и перманганатная проба метанола-ректификата в два раз выше, чем при разделении метанола-сырца, получаемого при 30 МПа. Следовательно, обратную зависимость можно отнести за счет микропримесей ненасыщенных соединений. Преимущественное концентрирование их в исчерпывающей части колонны основной ректификации свидетельствует об их малой летучести.

Анализ метанола-ректификата на содержание летучего железа в процессе ректификации помогает при выявлении причин падения качества выделяемого метанола-ректификата — указывает на развитие процесса образования карбониллов на предыдущих стадиях синтеза.

Примеси аммиака и аминосоединений по-разному влияют на перманганатную пробу метанола-ректификата: аммиак увеличивает, а метиламины снижают ее. Поэтому повышенное содержание аминов при низкой перманганатной пробе свидетельствует о загрязнении метанола-сырца аминами и недостаточном выводе их с фракциями в схеме ректификации. Повышенное содержание аминов (аммиака) при высокой перманганатной пробе может обозначать непредвиденное попадание их в метанол.

Кроме метанола технического выпускается также метанол реактивный (по ГОСТ 6995—77 «х.ч.», «ч.д.а.» и «ч»).

Метанол-ректификат, соответствующий требованиям ГОСТ, можно отнести к разряду чистых веществ, так как содержание основного вещества достигает 99,95—99,83% (масс.), а наибольшей примесью является этанол (в % масс.):

Диметилловый эфир	Следы—0,00250
Метилэтиловый эфир	Следы—0,00006
Изобутилметилловый эфир	Следы—0,00030
Ацетальдегид	Следы—0,00200
Диметоксиметан	Следы—0,00300
Метилформиат	0,00080—0,03700
Пропаналь	0,00070—0,00270
1,1-Диметоксизтан и 2-метилпропаналь	0,00040—0,00500
Метилацеталь и ацетон	Следы—0,00500
Акролеин	Следы
Бутаналь	Следы
Декан	0,00100
Метилпропионат	0,0005—0,00500
2-Бутанон	0,0014—0,00500
1-Метилэтанол-1	Следы—0,00600
Этанол	0,00100—0,1000
Ундекан	0—0,00100

В таком метаноле-ректификате могут присутствовать следы металлов (железо, марганец, медь, цинк, хром и др.), которые попадают в него за счет уноса частичек катализатора и загрязнений от аппаратуры и трубопроводов. Обычно содержание металлов (в пересчете на оксиды) не превышает $(1—3) \cdot 10^{-4}\%$. Удельная электрическая проводимость метанола-ректификата при содержании 0,05—0,08% (масс.) воды составляет $1 \cdot 10^{-6}—1 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

По мере роста числа потребителей метанола увеличиваются и требования к его качеству, причем чаще всего по одному-двум показателям или компонентам примесей. Ниже рассмотрены возможные пути повышения качества метанола-ректификата на существующих и вновь разрабатываемых агрегатах производства метанола.

Качество метанола-сырца. Большое влияние на качество вырабатываемого метанола-ректификата оказывает состав метанола-сырца. В свою очередь, на его качество влияет целый ряд факторов: качество катализатора, условия синтеза, состав газа и т. д. В условиях синтеза содержание примесей возрастает с увеличением времени контакта.

На содержание спиртов C₂—C₆ особенно сильно влияет температура в зоне реакции, на содержании легколетучих примесей больше сказывается состав газа, количество их растет при уменьшении H₂:CO в газе (см. гл. 3). Очень большое влияние оказывает наличие микропримесей в исходном газе и особенно присутствие соединений серы, а также коррозионная стойкость аппаратуры и коммуникаций. Присутствие серы способствует образованию карбониллов железа, которое протекает при взаимодействии оксида углерода с железом стенок аппаратов и коммуникаций.

Карбонилы железа — нестойкие соединения высокой реакционной способности — могут давать ряд комплексных соединений с органическими веществами, которые трудно удаляются при очистке, а потом, попадая в метанол-ректификат и постепенно разлагаясь на исходные компоненты, могут снижать качество готового продукта. Карбонилы железа образуются при высоком давлении и температуре около 200 °С. Попадая в зону более высоких температур, они разлагаются с выделением мелкодисперсного железа. Карбонилы железа могут поступать в отделение синтеза из отделения конверсии. Часть их удаляется при очистке газа моноэтаноломином. Для очистки газа перед подачей в агрегаты синтеза его необходимо пропускать через слой активированного угля. В отделении синтеза основным местом образования карбониллов железа является отделение компримирования. Наличие трущихся (постоянно обновляющихся) поверхностей металла, оксида углерода и высоких температур способствуют образованию карбониллов железа. Эффективным способом борьбы против образования карбониллов служит замена поршневых компрессоров турбокомпрессорами.

В цикле синтеза метанола источником образования карбониллов железа могут быть коммуникации, особенно соединяющие колонну синтеза с холодильником-конденсатором, а также сам холодильник-конденсатор, если в результате ухудшения теплопроводности зона охлаждения сместится и горячий газ будет поступать в секции холодильника, не футерованные нержавеющей сталью.

Мелкодисперсное железо, образующееся при термическом разложении карбониллов железа, выделяется обычно в рекуперативном теплообменнике или на первых слоях катализатора в колонне синтеза. Оно вызывает реакцию метанирования, протекающую с выделением большого количества тепла. Это приводит к повышению температуры не только в зоне метанирования, но и в последующих зонах, что, в свою очередь, ведет к увеличению скорости реакции образования спиртов C_2-C_6 .

Методы борьбы с карбонильной коррозией — уменьшение содержания в синтез-газе сероводорода, диоксида углерода, воды и изготовление аппаратуры и коммуникаций, работающих при высокой температуре, из легированных сталей или их футеровка. Значительно улучшает качество метанола-сырца частичная или полная замена цинк-хромового катализатора на медь-содержащий.

Очистка ионитами. Содержание аминов в метаноле-ректификате на выходе из колонны основной ректификации может достигать 1,5 мг/л. Они могут быть удалены перед ректификацией путем обработки метанола двухосновными органическими кислотами — винной, адипиновой, глутаровой, янтарной. Однако более простой и эффективный способ удаления соединений азота — очистка продукта на ионитах [130]. Обычно применяют сильнокислотные катиониты, например КУ-2, КВС, вофарит и др. [8].

Дальнейшее улучшение качества метанола-ректификата может быть достигнуто удалением из него примесей анионного характера. Для этой цели наряду с катионитным устанавливается анионитный фильтр. Из отечественных марок рекомендуется использовать аниониты ЭДЭ-10П, АВ-16 и АВ-17 в ОН-форме, предварительно подготовленные аналогично катиониту.

Промышленный метанол после очистки на катионите КУ-2-8 и анионите АВ-17, как было установлено [131], имеет электрическую проводимость $(5-7) \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (т. е. снижается в

8—16 раз). Содержание примесей металлов в таком метаноле находится на уровне особо чистых веществ (10^{-6} — $10^{-8}\%$), а сухой остаток обычно не превышает $5 \cdot 10^{-5}\%$ (масс.).

Из других предлагаемых способов очистки [132—142] можно указать на очистку перманганатом калия, пероксидом водорода, гипохлоритом, гипобромидом при одновременном введении свободной щелочи [32], органических оснований, галогенидов металлов [133], хлорида цинка [134], минеральной кислоты [135], двухосновными кислотами [136, 137].

Из новых методов очистки представляет интерес адсорбция микропримесей метанола-ректификата на цеолитах [143], срок службы которых зависит от их емкости и концентрации микропримесей в метаноле-ректификате. Метод применим в малотоннажных производствах, например для получения метанола реактивного.

Специфика производства высококачественного метанола-ректификата из метанола-сырца, полученного из синтез-газа. В синтез-газе, отходе пиролизного ацетиленового газа, в качестве загрязнений, кроме гомологов ацетиленового газа, содержатся еще и примеси аминосоединений, применяемых в узле концентрирования в качестве поглотителя ацетиленового газа. Ими могут быть аммиак, диметилформамид или метилпирролидон. В бесконверсионной схеме эти примеси в основном попадают в метанол-сырец частично в чистом виде, частично в виде соединений, полученных на их основе в реакторе синтеза. Для определения влияния примесей каждого из этих поглотителей в газе на качество метанола-ректификата в процессе с синтезом под давлением 5 МПа по двухколонной схеме выделялся [144, 145] метанол из метанола-сырца, полученного при дозировании в синтез-газ этих аминосоединений. Установлено, что при наличии аммиака в синтез-газе он частично растворяется в метаноле-сырце и выводится с ним из цикла ($\approx 65\%$ в условиях опыта, когда суммарное содержание аминосоединений в метаноле-сырце в пересчете на аммиак составляло 300 мг/кг), а частично вступает в реакцию образования других аминосоединений.

В колонне предварительной ректификации от метанола-сырца отделяется более 93% свободного аммиака, который, концентрируясь в дистилляте, в основном отводится с предгоном этой колонны. Частично в вершине колонны аммиак реагирует с диоксидом углерода, концентрация которого в дистилляте повышена, и в виде продукта реакции выводится из куба вместе с остальными тяжелолетучими аминами.

В колонне основной ректификации аммиак отводится преимущественно с предгоном и метанолом-ректификатом. Тяжелолетучие амины концентрируются в исчерпывающей части этой колонны и выводятся из цикла с фракцией «метанол — масло — вода» и кубовым остатком. Метанол-ректификат, отобранный непосредственно из колонны основной ректификации, имеет очень низкую перманганатную пробу в условиях приведенного опыта — менее

3 мин, обусловленную наличием аминов и других загрязнений, вносимых исследуемым метанолом-сырцом. Однако очистка метанола-ректификата ионитами резко повышает этот показатель — до 60 мин. Это свидетельствует об интенсивной работе узла ионитной очистки, что следует учитывать при его проектировании. После ионитной очистки в метаноле-ректификате снижается показатель содержания альдегидов+кетонсв до величины, меньшей, чем требуется по ГОСТ для высшего сорта.

При синтезе метанола-сырца из газа, содержащего примеси диметилформамида ($\approx 30\%$ в пересчете на аммиак), последний в колонне синтеза вступает в реакцию с получением легколетучих аминоксоединений, из которых $\approx 82\%$ в схеме ректификации выводится с предгоном колонны предварительной ректификации, а остальные — с предгоном колонны основной ректификации и метанолом-ректификатом. Качество метанола-ректификата, отбираемого из колонны основной ректификации, такое же низкое, как и в предыдущем случае. Но катионитная очистка позволяет привести его к требованиям ГОСТ.

Совсем иначе обстоит дело с дозированием метилпирролидона. Примерно 40% его идет на образование легколетучих соединений, отделяемых в основном на колонне предварительной ректификации. В метанол-ректификат попадает такое же количество аминов, как и в предыдущих случаях, но очистить его до требований качества высшей категории по показателю «перманганатная проба» в узле ионитной очистки не удастся. Вначале свежий катионит дает значительное повышение перманганатной

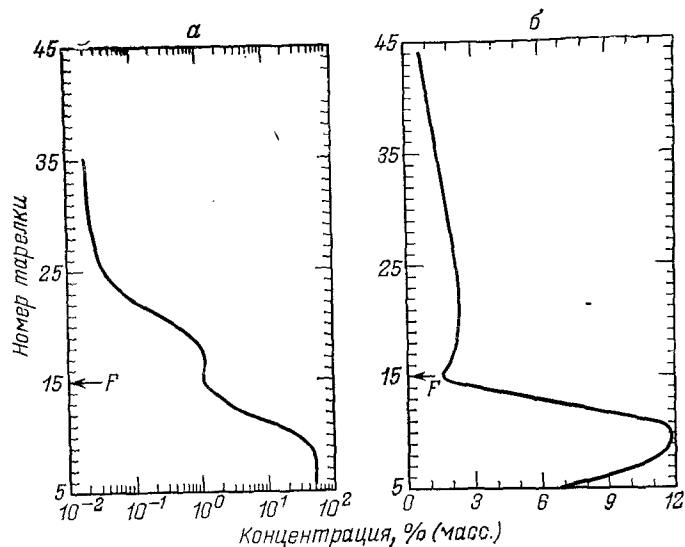


РИС. 5.26. Распределение суммарного содержания спиртов C_3-C_6 (а) и этанола (б) по высоте колонны основной ректификации.

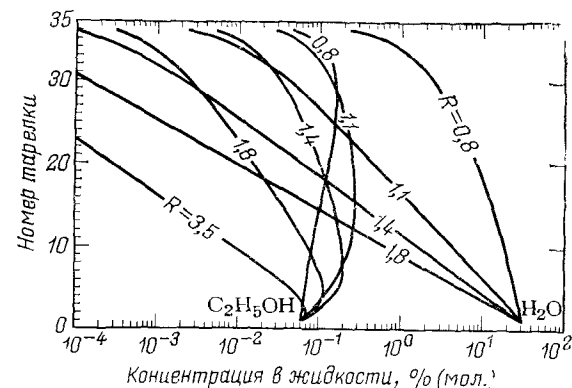


РИС. 5.27. Распределение этанола и воды по высоте укрепляющей части колонны основной ректификации при выделении метанола из тройной смеси метанол — этанол — вода.

пробы, но в течение 2—3 ч происходит его дезактивация и прирост пробы снижается до 25 мин (катионит чернеет).

Таким образом, из трех поглотителей ацетилен метилпирролидон — самая нежелательная примесь в синтез-газе. Поэтому в производстве ацетилена необходимо предусматривать надежные меры по предупреждению попадания метилпирролидона в цикл синтеза метанола.

Снижение содержания этанола. Анализ жидкой фазы, отбираемой по высоте колонны основной ректификации, показывает наличие двух максимумов на эпюре распределения этанола (рис. 5.26, б: $R=1,15$, режим смещения концентрации низкокипящего компонента в исчерпывающую часть): в исчерпывающей части колонны в зоне концентрирования спиртов C_3-C_6 (см. рис. 5.26, а) и в укрепляющей части. В отличие от спиртов C_2-C_6 , содержание которых в укрепляющей части колонны резко снижается, этанол распределяется в значительных концентрациях по всей высоте этой части колонны. При получении метанола-ректификата 1-го сорта ($R=1,0-1,2$) в метанол-ректификат попадает до 80% (масс.) этанола от его содержания в метаноле-сырце. Анализ закономерностей движения этанола по высоте укрепляющей части колонны, выполненный авторами работы [146] расчетным путем по тройной смеси метанол — этанол — вода для идеального концентрационного режима, показывает, что эпюра этанола сильно меняется с изменением флегмового числа. При малых флегмовых числах максимум на эпюре (рис. 5.27) находится в верху укрепляющей части колонны и концентрация этанола соизмерима с концентрацией в точке ввода питания. С увеличением флегмового числа максимум на эпюре перемещается по колонне вниз и при больших флегмовых числах исчезает, при этом концентрация этанола в метанол-ректификате уменьшается, этанол концентрируется в исчерпы-

вающей части колонны и выводится с фракцией «метанол — масло — вода».

Снижению флегмового числа при получении метанола с малым содержанием этанола способствует поддержание минимальных концентраций воды и этанола в жидкости, стекающей из укрепляющей части колонны на тарелку питания. Простейший способ снижения концентрации воды в зоне питания уменьшение ее содержания в сырье, поступающем в колонну основной ректификации. Однако этот способ ограничен минимальным содержанием воды в кубе колонны предварительной ректификации, необходимым для удаления из метанола-сырца ундекана. Другим вариантом уменьшения концентрации воды в этой зоне является поддержание в колонне основной ректификации режима смещения концентрации низкокипящего ключевого компонента в исчерпывающую часть или режима граничных концентраций в исчерпывающей части колонны. Изменение эиур этанола и суммы спиртов $C_2—C_6$ при переходе на такие режимы показаны на рис. 5.28 (подача питания на 30-ю тарелку). При режиме, близком к идеальному, эиура концентрации этанола имеет два экстремума. Перевод колонны в режим смещения концентрации низкокипящего компонента в исчерпывающую часть позволил снизить максимальную концентрацию этанола в зоне ввода питания с 1,6 до 0,7% (масс.), а перевод в режим граничных концентраций — до 0,2% (масс.) уже на 23-й тарелке исчерпывающей части колонны.

Для оценки целесообразности перевода колонны основной ректификации из идеального режима в режим граничных концентраций проводили расчеты выделения метанола-ректификата, содержащего 0,001% (масс.) этанола, из тройной смеси метанол — этанол — вода (80% масс. метанола и 0,07% масс. этанола). Расстояние от точки отбора ректификата до точки вывода этанол-содержащей фракции (67,5% масс. метанола и 2,5% масс. этанола) прини-

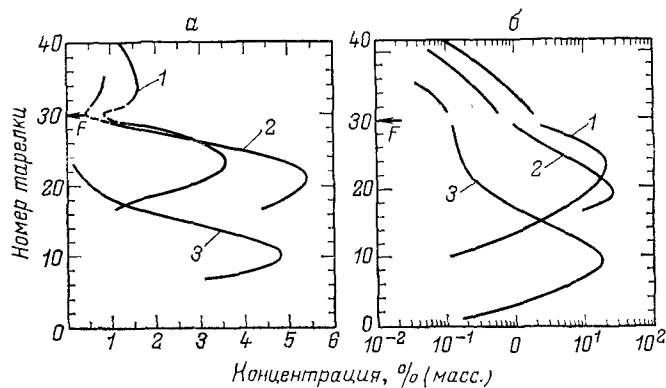
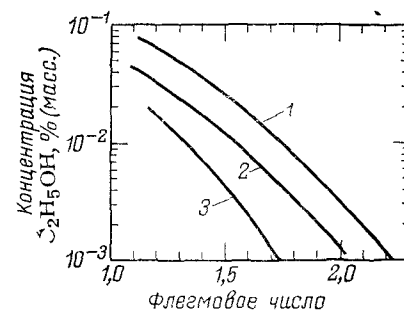


РИС. 5.28. Изменение эиур распределения по высоте колонны этанола (а) и суммы спиртов $C_2—C_6$ в жидкой фазе (б) при переводе колонны из идеального режима (кривые 1) в режим смещения низкокипящего компонента ниже ввода питания (кривые 2) и далее в режим граничных концентраций в исчерпывающей части колонны (кривые 3).

РИС. 5.29. Концентрация этанола в метаноле-ректификате промышленной колонны основной ректификации при разном флегмовом числе и количестве отбираемой фракции «метанол — метанол — вода»:

1 — 0,8% (масс.); 2 — 2,0% (масс.); 3 — 5,0% (масс.).



малось 46 т. т. Расчеты показали, что в идеальном режиме ввод питания размещен над тарелкой вывода этанолсодержащей фракции. По мере отдаления тарелки вывода фракции от точки ввода питания флегмовое число, обеспечивающее получение метанола-ректификата заданного качества, уменьшается, но только до определенного момента — до 14 т. т. При дальнейшем удалении тарелки вывода фракции концентрация этанола на тарелке под точкой ввода питания снижается на меньшую величину, чем в среднем на одной теоретической тарелке укрепляющей части колонны, что приводит к росту необходимого флегмового числа. Флегмовое число, соответствующее минимуму кривой, оказалось на 23% меньше флегмового числа идеального режима.

Дальнейшее уменьшение содержания этанола в точке ввода питания можно получить снижением концентрации его в точке максимума исчерпывающей части колонны, увеличив отбор фракции «метанол — масло — вода». Влияние этого приема на флегмовое число можно проследить по результатам промышленного испытания [146] на колонне основной ректификации диаметром 2900 мм, укомплектованной 75 колпачковыми тарелками с радиальным движением жидкости, с подачей питания на 20-ю тарелку, отбором фракции «метанол — масло — вода» с 7-й тарелки, метанола-ректификата — с 69-й тарелки, содержанием воды в питании 16% (масс.) при переработке метанола-сырца, полученного под давлением 30 МПа (рис. 5.29).

Флегмовое число, необходимое для получения метанола-ректификата с заданным содержанием этанола, зависит еще от числа тарелок в колонне, их конструкции, концентрации спиртов $C_2—C_6$ в метаноле-сырце и их соотношения с этанолом. Поэтому оптимальные условия выделения этанола в различных случаях будут разными.

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ РЕКТИФИКАЦИИ МЕТАНОЛА-СЫРЦА

В зависимости от требуемого качества метанола-ректификата и качества метанола-сырца, а также от наличия низкопотенциального тепла (отходы производства) и других факторов схемы ректификации могут оформляться по-разному.

Одноколонная схема ректификации. Процесс выделения метанола-ректификата из метанола-сырца можно условно разделить на две основные стадии: очистка от легколетучих примесей (в основном, с температурой кипения ниже, чем у метанола).

осуществляемой в колонне предварительной ректификации, и выделение метанола-ректификата в колонне основной ректификации. По мере улучшения качества вырабатываемого метанола-сырца возникает вопрос о возможности совмещения этих стадий в одну. Проведенные исследования показали [147] возможность осуществления такого процесса.

Метанол-сырец подавался на 15-ю тарелку ректификационной колонны с 75 колпачковыми тарелками, фракция «метанол — масло — вода» отбиралась с 7-й тарелки, колонна работала с флегмовым числом, равным 1,25. Менялись точки отбора метанола и количество предгона, отбираемого от дистиллята. При разделении метанола-сырца (перманганатная проба ≈ 11 мин) метанол, отобранный от флегмы, требовал дополнительной очистки на катионитно-анионитном фильтре, чтобы его качественные показатели соответствовали требованиям 1-го сорта (табл. 5.8). Если содержание легколетучих примесей в метаноле, полученном в режиме № 1, принять за 100%, то в последующих режимах их количество соответственно составляет 14, 13, 104, 10 и 5,7%. Метанол, выделенный по одностадийной схеме из метанола-сырца, полученного в конце пробега катализатора, имел несколько худшие показатели (режим № 7). Снятые при этом эпюры распределения перманганатной пробы жидкой фазы по высоте колонны и концентрации примесей (рис. 5.30) показывают, что оптимальным местом отбора метанола является ≈ 12-я тарелка ниже ввода флегмы.

Метанол, выделенный по одностадийной схеме из метанола-сырца (перманганатная проба 1 мин), полученного на цинк-хромовом катализаторе, по показателям качества также соответствует требованиям 1-го сорта (режимы № 9, 10). Следует отметить, что по рассматриваемой схеме можно выделить метанол

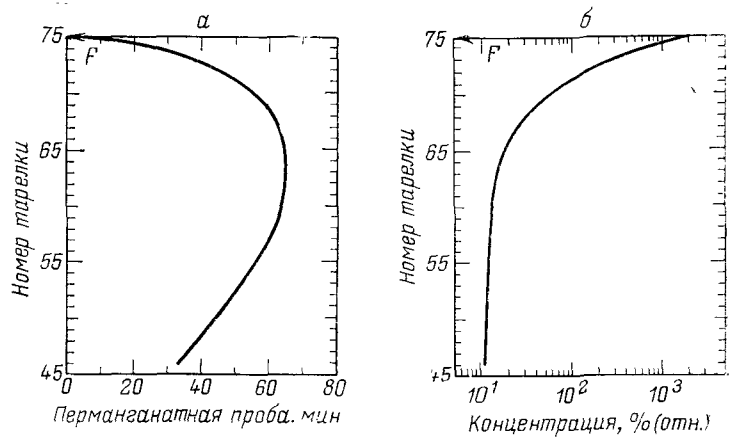


РИС. 5.30. Распределение перманганатной пробы жидкой фазы (а) и концентрации легколетучих примесей без диметилового эфира (б) (% отн. от их содержания в питании).

Таблица 5.8. Аналитические показатели потоков различных схем ректификации

Вариант схемы, № режима	Метанол-ректификат				Предгон		
	номер тарелки отбора	перманганатная проба, мин	кислотность, %		температура начала перегонки, °С	количество, % от питания	перманганатная проба, мин
			без кипячения	с кипячением			
Одностадийная схема без отдувки CO ₂							
№ 1	75 (флегма)	22	—	0,0015	0,0055	0,0045	0
№ 2	69	66	—	0,0014	0,0050	—	0,85
№ 3	69	67	—	0,0012	0,0049	—	1,50
№ 4	63	70	—	0,0012	0,0050	—	0,85
№ 5	63	72	—	0,0013	0,0046	—	1,50
Одностадийная схема с отдувкой CO ₂							
№ 6 азотом 55 м ³ /т	63	80	—	0,0012	0,0033	—	0,85
№ 7 азотом 25 м ³ /т	63	65	—	—	0,0083	0,0039	2,5
Двухстадийная схема с подачей воды во флегму КТР, № 8	70	82	—	0,0014	0,0040	0,0020	—
Одностадийная схема							
№ 9 без отдувки CO ₂	—	38	0,0032	—	0,0037	0,0012	2,5
№ 10 с отдувкой CO ₂ азотом	—	40	0,0021	—	—	—	2,5
Двухстадийная схема, № 11	—	49	0,0015	—	—	—	2,5

Метанол-сырец, полученный на медьсодержащем катализаторе

Метанол-сырец, полученный на цинк-хромовом катализаторе

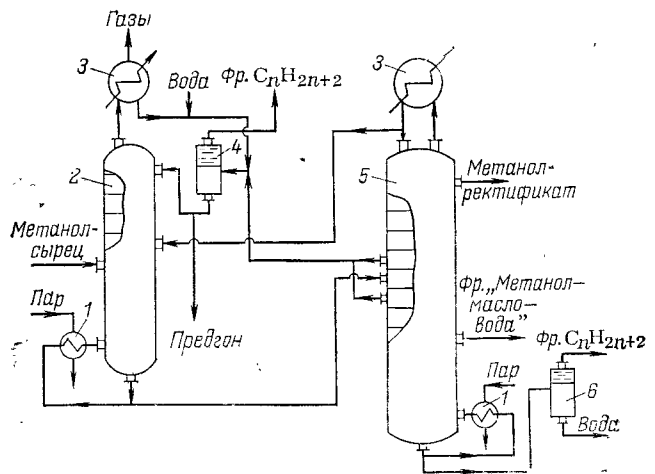


РИС. 5.31. Схема двухстадийной однорежимной ректификации метанола-сырца:

1 — испарители; 2 — колонна предварительной ректификации; 3 — конденсаторы; 4, 6 — разделительные сосуды; 5 — колонна основной ректификации.

только из метанола-сырца, содержащего в сумме нонана, декана и ундекана не более 0,0015—0,0020% (масс.); при большем содержании метанол может не выдержать пробу на смешение с водой. В одностадийной схеме можно вести режимы выделения метанола с низким содержанием этанола.

Двухстадийная схема. Два варианта двухстадийных схем ректификации метанола-сырца, получаемого под давлением 30 МПа, уже рассмотрены выше (см. рис. 5.1 и 5.6). Схема выделения метанола-ректификата высокого качества из метанола-сырца, синтезируемого под давлением 5 МПа, несколько отличается от рассмотренных; специфика этой схемы обусловлена наличием в метаноле-сырце углеводородов (рис. 5.31).

Исходный метанол-сырец (после нейтрализации органических кислот при изготовлении оборудования из углеродистой стали), подогретый до температуры кипения, подается в колонну 2 предварительной ректификации. С верха колонны выходят пары, содержащие часть неокисленных углеводородов и легколетучие окисленные углеводороды. После конденсации в конденсаторе 3 и смешения с водой они расслаиваются в разделительном сосуде 4 на два слоя. Водный слой возвращается в колонну в качестве флегмы. Легкий углеводородный слой, состоящий преимущественно из углеводородов $C_3—C_{13}$, выводится из цикла. Легколетучие окисленные углеводороды выводятся из схемы с предгоном колонны предварительной ректификации, растворенные газы с примесями диметилового эфира и других легколетучих углеводородов отводятся после конденсатора 3.

Метанол-сырец, очищенный таким образом от легколетучих примесей, а также от декана, ундекана и частично додекана, выводится из куба колонны 2 и направляется в колонну основной ректификации 5. Здесь от дистиллята отбирается предгон, и после конденсатора 3 возвращается частично в колонну в виде флегмы, частично — в колонну 2. На пять тарелок ниже точки ввода флегмы отбирается метанол-ректификат и подается через узел катионитной очистки на склад готовой продукции. Фракция «метанол — масло —

вода» отбирается ниже точки ввода питания и вместе с предгоном колонны предварительной ректификации направляется для утилизации метанола. Из зоны ввода питания отбирается углеводородсодержащая фракция и поступает в разделительный сосуд 4 для отделения углеводородов $C_{12}—C_{13}$. Вода с примесями углеводородов $\geq C_{14}$ отбирается из куба колонны 5 в разделительный сосуд 6 и оттуда в виде нижнего слоя выводится из цикла. Слой углеводородов вместе с частично флотируемой катализаторной пылью периодически выгружают из разделительного сосуда. За 1,5—2 ч отстоя при 35 °С от воды отделяется более 95% (масс.) углеводородов.

Выделяемый по такой схеме метанол-ректификат имеет качественные показатели, превосходящие требования к метанолу высшей категории (см. табл. 5.8, режим № 8). Установка разделительного сосуда 4 позволяет снизить содержание углеводородов во флегме до 0,05—0,10% (масс.) как на вводе в колонну, так и по высоте укрепляющей части колонны предварительной ректификации и ликвидировать потери метанола с углеводородсодержащей фракцией колонны основной ректификации. На тех производствах, где не установлен такой разделительный сосуд, а вода дозируется на 4 тарелки ниже точки ввода флегмы, на тарелках, расположенных между точками ввода воды и питания, жидкая фаза гетерогенна; углеводородная фракция колонны основной ректификации выводится из системы, отбор ее занижен с целью уменьшения потерь метанола, перманганатная проба метанола-ректификата находится на уровне 65—70 мин.

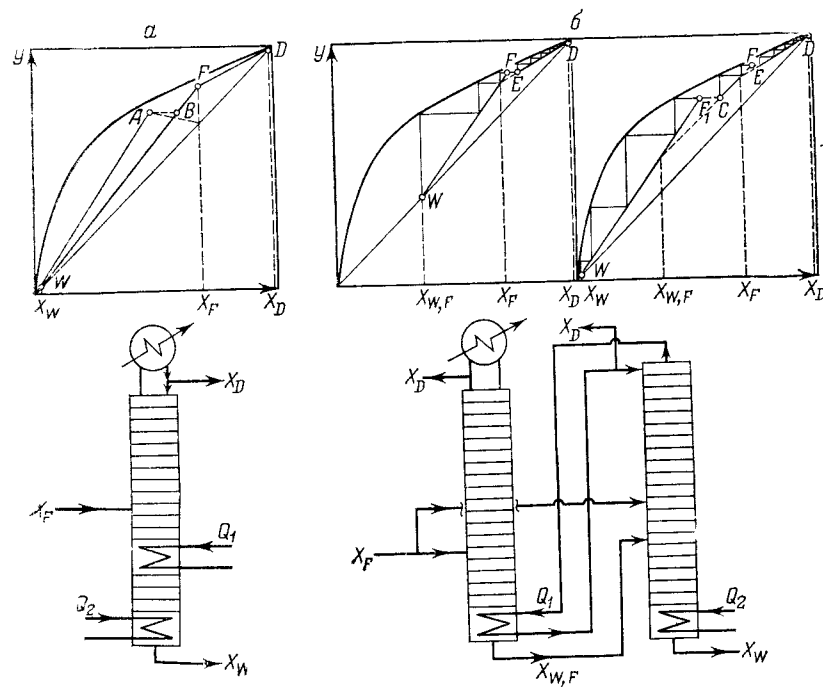


РИС. 5.32. Элементы синтеза энерготехнологической схемы ректификации.

Двухрежимная двухстадийная схема. Как известно, система метанол — вода имеет положительное отклонение от закона Рауля и характерным для нее в условиях ректификации метанола является большой прирост концентрации низкокипящего компонента на тарелках в середине исчерпывающей части колонны (рис. 5.32, а). Положение рабочей линии исчерпывающей части колонны *WA* вместо *WF* незначительно увеличило бы высоту этой части; такое положение соответствует, например, двум простейшим случаям: дополнительному парообразованию в исчерпывающей части колонны (подвод тепла Q_1) или перегреву питания. Для условий колонны основной ректификации предпочтительнее первый случай. Положительной стороной подвода тепла в середину исчерпывающей части колонны является то, что температура кипения здесь ($80-85^\circ\text{C}$) значительно ниже, чем в кубе ($105-115^\circ\text{C}$), что позволит использовать для процесса низкопотенциальный теплоноситель. Если колонну разделить [148] на две таким образом, чтобы в кубе первой температура кипения была такая же, как и в зоне ввода теплоносителя Q_1 , а в кубе второй концентрация низкокипящего компонента была такая же, как и в зоне ввода теплоносителя Q_2 , то получим (см. рис. 5.32, б) не только стабильные условия для использования теплоносителя Q_1 , но и возможность применения вторичного тепла конденсации паров верха колонны основной ректификации, если во второй колонне поддерживать рабочее давление выше, чем в первой. Это существенно снизит удельные энергетические затраты на процесс в колонне основной ректификации.

Приведенные выше решения в схеме ректификации метанола, получаемого при давлении 5 МПа, показаны на рис. 5.33.

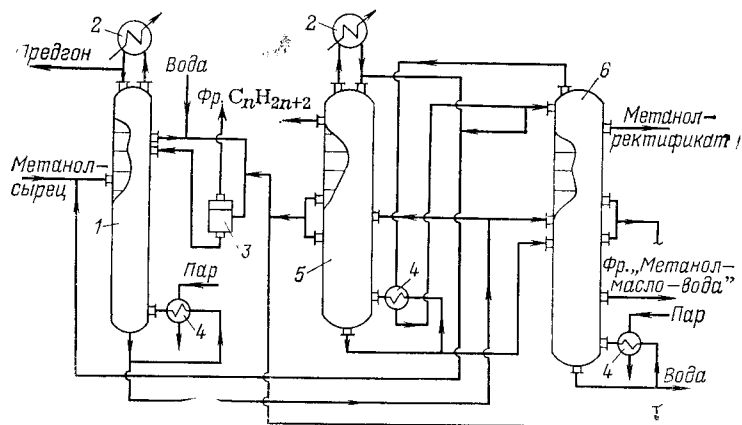


РИС. 5.33. Схема двухстадийной двухрежимной схемы ректификации метанола-сырца:

1 — колонна предварительной ректификации; 2 — конденсаторы; 3 — разделительный сосуд; 4 — испарители; 5, 6 — колонны основной ректификации.

Метанол-сырец подается в колонну предварительной ректификации 1, из которой он выводится очищенный от легколетучих примесей и разделяется на два потока, которые подаются в две колонны основной ректификации. Поток, поступающий в колонну 5, выводится из куба этой колонны с содержанием воды $\approx 50\%$ (масс.); он подается в исчерпывающую часть колонны 6. В этом потоке выводятся примеси, концентрирующиеся ниже ввода питания. Поскольку количество потока на порядок выше, чем количество отбираемой обычно фракции «метанол — масло — вода», концентрация примесей в кубе колонны 5 соответственно во столько раз меньше, чем во фракции «метанол — масло — вода» обычной колонны. Поэтому колонну 5 называют «безмасляной».

Основная масса высококипящих примесей метанола-сырца, вносимых в колонну 6, концентрируется в исчерпывающей части колонны и выводится в виде фракции «метанол — масло — вода». Колонну 6 называют «масляной». Вода выводится из куба, метанол-ректификат — в виде верхних боковых отборов. Колонна 6 работает под давлением 0,25—0,30 МПа, при флегмовом числе $R=1,7-1,8$, а колонна 5 — при давлении, близком к атмосферному (0,07—0,11 МПа) и флегмовом числе $R=1,0-1,1$. Тепло конденсации паров колонны 6 используется для процесса в колонне 5, и его достаточно для съема до 55% выделяемого метанола-ректификата.

Получение в колонне 6 метанола с низким содержанием этанола связано с повышенными энергетическими затратами. Поэтому в рассматриваемой схеме «безэтанольный» метанол-ректификат целесообразно получать на колонне 5. Потребность в стране такого метанола составляет не более 15%, что рассматриваемая схема обеспечивает. При наличии низкопотенциального вторичного тепла может оказаться целесообразной работа обеих колонн основной ректификации под давлением, близком к атмосферному, с использованием этого тепла в колонне 5 либо в колоннах 5 и 6 одновременно.

В колонне 1 примеси окисляемых углеводородов традиционно отводятся с предгоном, отбираемым от дистиллята; примеси парафиновых углеводородов выделяются из потока внутренней флегмы, отбираемой на 3—4 тарелки ниже тарелки ввода флегмы после разбавления ее водой и расслоения в разделительном сосуде 3.

Вариант выделения углеводородов из внутренней флегмы имеет два существенных, на взгляд авторов, преимущества. Первое — на тарелках, расположенных над точкой отбора флегмы, идет укрепление паров по низкокипящим компонентам, в предгоне колонны содержится всего лишь 0,5—2% (масс.) воды и нет необходимости в его дополнительном укреплении в колонне «метанол — масло — вода». Второе — снижается коррозионность среды в верху колонны. Во флегме, подаваемой в верхнюю часть колонны 1, содержится повышенное количество диоксида углерода. Диоксид углерода образует с водой угольную кислоту и, соответственно, коррозионную среду. Это нужно учитывать при выборе материала верхних двух тарелок, конденсатора, сборника дистиллята, разделительного сосуда и трубопроводов. В водно-метанольном растворе, содержащем 0,5—3,0% (масс.) воды, угольная кислота образуется в следовых количествах. В разделительный сосуд 3 может отводиться додекан-тридекановая фракция из колонн 5 и 6. Предгон колонн основной ректификации возвращается в колонну 1.

АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССА

Аппаратура процесса ректификации метанола-сырца не отличается от общеизвестной ректификационной. Для ректификации используют аппараты колонного типа. Процесс обезэфиривания и предварительной ректификации осуществляют в колоннах как насадочного, так и тарельчатого типа. Процессы основной ректификации и утилизации метанола из фракций — в колоннах тарельчатого типа. В отечественных производствах метанола ко-

Таблица 5.9. Характеристика колонн основной ректификации и максимальные достигнутые скорости паров метанола (верх колонны)

Диаметр колонны, мм	Характеристика тарелок	Число тарелок, шт	Расстояние между тарелками, мм	Скорость, м/с
3000	Тарелка с туннельными колпачками	75	300	0,6
3000	Тарелка с капсульными колпачками	75	300	0,8
3000	Тарелка клапанная «Глитч»	80	400	1,15
2600	Тарелки ситчатые крупнодырчатые (Ø 12 мм)	80	600	2,0
3600	Тарелки клапанные прямоточные*	75	450	0,65

* При давлении 0,3 МПа.

лонны снабжены тарелками колпачковыми с туннельными и капсульными колпачками, ситчатыми (крупнодырчатыми [149]), клапанными с клапанами типа «Глитч» и прямоточными клапанами [150]. Характеристика колонн основной ректификации и максимальные достигнутые рабочие скорости в колоннах приведены в табл. 5.9. Лучше всего зарекомендовали себя ситчатые крупнодырчатые тарелки. Они просты в изготовлении и надежны в работе. Свободное сечение тарелок по высоте колонны основной ректификации не одинаковое и изменяется в пределах 6,0—8,4%.

Каждая ректификационная колонна оснащается кипятивником, конденсатором, подогревателем питания и холодильниками.

В качестве кипятивников применяют одноходовые вертикальные кожухотрубные теплообменники с естественной циркуляцией. Для более глубокого использования потенциала теплоносителя устанавливают испарители так, чтобы нижняя кромка штуцера входа в колонну парожидкостного потока из испарителя была на 100—200 мм выше уровня жидкости в кубе колонны.

Конденсаторы применяют кожухотрубные многоходовые, если в качестве хладагента используется вода, и аппараты воздушного охлаждения. Первые работают на установках, построенных по старым проектам.

В процессе работы на внутренней поверхности откладываются соли жесткости и ил, ухудшающие работу конденсаторов. Чтобы уменьшить отложение солей жесткости на поверхности трубок, охлаждающую воду подвергают магнитной обработке и температуру ее на выходе из конденсатора поддерживают не выше 40—45 °С. Периодически очищают конденсаторы от ила, продувая трубное пространство сжатым азотом. Обычно конденсаторы komponуются из 2, 3 или 4 элементов. Обязка конденсаторов по воде предусматривает возможность отключения одного или части элементов на чистку трубок от солей жесткости без остановки агрегата (при частичной разгрузке колонны).

К основному недостатку конденсаторов воздушного охлаждения относится зависимость их конденсирующей способности

от температуры окружающей среды, что особенно заметно в летнее время и в южных широтах страны. Поэтому конструкцией конденсатора предусматривается подача в поток охлаждающего воздуха конденсата водяного пара в тонкодисперсном виде. При этом удается увеличить теплосъем с аппарата в самое жаркое время примерно на 10%. Практикуется также подключение на летнее время к воздушным конденсаторам конденсатора водяного охлаждения. Устанавливать его целесообразно последовательно, после конденсаторов воздушного охлаждения.

В качестве подогревателей и холодильников используют обычно кожухотрубные теплообменники; в агрегатах небольшой мощности работают теплообменники типа «труба в трубе». Выбор теплообменного аппарата определяется в основном его стоимостью, приведенной к единице количества передаваемого тепла.

Насосное оборудование устанавливается различное: плунжерные, вихревые и центробежные насосы с электрическим приводом. В последнее время после освоения промышленностью бесшальниковых насосов они широко используются, несмотря на высокую стоимость.

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СХЕМ РЕКТИФИКАЦИИ

Структурный анализ затрат в отделении ректификации метанола-сырца показывает, что три четверти их составляют энергетические затраты, следовательно, энергетичность схемы — один из основных факторов для улучшения экономических показателей отделения. Снижение энергетических затрат возможно при использовании новых более дешевых энергетических ресурсов (варианты 1—4), вторичном использовании тепла конденсации метанола (варианты 5, 6), упрощении технологии (варианты 7, 8) и использовании технологического тепла других процессов (варианты 9—14).

Сравним эти варианты и их сочетания в схемах ректификации, причем в качестве технологического тепла других процессов рассмотрим только реакционное тепло синтеза метанола (в настоящее время в основном не используемое).

За образец сравнения (вариант 0) берется [151] двухступенчатая схема ректификации с обогревом водяным паром, состоящая из колонн предварительной и основной ректификации. Расчеты ведутся на мощность схемы 300 тыс. т в год метанола-ректификата (в одной нитке) с удельным расходом водяного пара в колонне предварительной ректификации 0,35 т и 1,12 т в колонне основной ректификации. Капитальные вложения на основное производство отделения ректификации определяются сметно-финансовым расчетом. Стоимость технологических трубопроводов, электрооборудования, контрольно-измерительных приборов и автоматики, отопления и вентиляции, водопровода и канализации, электроосвещения, арматуры, изоляции и строи-

тельных работ принята в процентах от стоимости технологического оборудования.

Для более полного учета влияния разных видов энергетических ресурсов определяются капитальные вложения во вспомогательное энергетическое хозяйство предприятия и сопряженные затраты в промышленное строительство на электроэнергию, пар и оборотную воду. Эксплуатационные затраты на стадии ректификации сопоставляются только в изменяющейся части: расход электроэнергии, пара, оборотной воды, затраты на содержание и текущий ремонт оборудования, амортизационные отчисления (соответственно 0,01 руб/кВт, 3,24 руб/т, 0,006 руб/м³; на строительные работы — 1% от капитальных вложений на строительные работы и на оборудование с монтажом — 5,85% от капитальных вложений на оборудование с монтажом; амортизационные отчисления на строительные работы 3,7%, на оборудование с монтажом — 9,1%). Стоимость необходимых затрат в межцеховые коммуникации принята равной 22% от капитальных вложений в основное производство. Критерием оценки варианта схемы ректификации являются приведенные затраты. Результаты расчетов представлены в табл. 5.10.

Вариант 1. Для охлаждения технологических потоков используется воздух. Расчет двухстадийной схемы с воздушным охлаждением для района с максимальной температурой окру-

Таблица 5.10. Структура затрат на выделение 1 т метанола-ректификата по разным вариантам схем ректификации

Вариант	Расход на 1 т метанола			Стоимость в основном производстве, тыс. руб.		Удельные капитальные затраты на основное производство и энергобазу, руб./т	Амортизационные отчисления, затраты на содержание и текущий ремонт, эксплуатационные затраты, руб./т	Приведенные затраты*, руб./т
	пара, т	воды, м ³	электроэнергии, кВт.ч	оборудования технологического	оборудования и монтажа строительных работ			
0	1,47	77,70	1,20	503	997	3,3+13,9	5,70	7,80
1	1,47	2,47	17,60	748	1367	4,6+12,7	5,62	7,70
2	1,36	67,70	1,45	364	855	2,9+12,8	5,25	7,10
3	1,36	4,25	10,95	492	1082	3,7+11,5	5,08	6,90
4	1,12	58,80	33,40	658	1259	4,20+11,97	4,92	6,86
5	0,36	29,50	168,0	1003	1747	5,82+10,87	3,97	5,97
6	0	21,50	200,40	—	—	—	—	5,03
7	1,12	60,70	1,12	465	921	3,1+10,6	4,44	6,10
8	0	—	—	—	—	—	—	4,27
9	1,12	77,70	3,00	553	1096	3,66+11,15	4,66	6,44
10	0,96	58,00	1,35	395	939	3,12+9,28	3,91	5,40
11	0,84	45,40	1,35	380	902	3,03+7,98	3,44	4,76
12	0,7	36,50	1,35	360	842	2,81+6,65	2,91	4,04
13	0,7	58,00	3,00	445	1037	3,46+7,27	3,14	4,43
14	0,44	36,50	3,00	410	1000	3,33+4,63	2,13	3,08

* При коэффициенте амортизационных отчислений, равном 0,12.

жающего воздуха в летний период 27,4 °С показывает, что для рассматриваемых условий из-за высокой стоимости оборудования применение воздушного охлаждения имеет незначительные экономические преимущества перед водяным охлаждением. Снижение затрат на 1 т метанола-ректификата составляет всего 0,1 руб. (без учета экологического фактора).

Вариант 2. Полезное использование тепла конденсации паров метанола. Простейшим вариантом использования тепла конденсации паров метанола является подогрев куба колонны предварительной ректификации парами метанола с верха колонны основной ректификации, работающей при избыточном давлении (0,2—0,3 МПа). В такой схеме водяной пар потребляется только для обогрева колонны основной ректификации в количестве 1,36 т/т.

Более высокий удельный расход пара на колонну основной ректификации по сравнению с предыдущими схемами объясняется некоторым ухудшением процесса ректификации с ростом давления. Расход воды снижается за счет уменьшения количества тепла, поступающего в конденсаторы колонны основной ректификации. Кроме того, работа колонны при избыточном давлении позволяет уменьшить объем колонны и создает благоприятные условия для применения конденсаторов воздушного охлаждения. Снижение приведенных затрат в такой схеме составляет 0,7 руб./т.

Вариант 3. Аналогичен варианту 2, но с использованием воздушного охлаждения. Эффективность применения воздушного охлаждения в схеме под давлением почти в два раза выше, если увеличить перепад температур на конденсаторах. Снижение приведенных затрат в этом варианте с применением воздушного охлаждения составляет 0,9 руб./т.

Вариант 4. Двухстадийная схема с работой колонны при атмосферном давлении, с повышением потенциала паров метанола для обогрева колонны предварительной ректификации при помощи теплового насоса. Это дает снижение приведенных затрат на 0,94 руб./т.

Вариант 5. Двухстадийная схема с работой колонн при атмосферном давлении, с повышением потенциала паров метанола для обогрева колонны основной ректификации при помощи теплового насоса. Уменьшение приведенных затрат при этом составляет 1,83 руб./т.

Вариант 6. Схема с использованием теплового насоса одновременно для колонн предварительной и основной ректификации. В идеальном варианте водяной пар на процесс почти не потребуется. Снижение приведенных затрат составит 2,77 руб./т.

Вариант 7. Схема предусматривает установку только колонны основной ректификации. Исключена стадия обеззфиривания, перманганатной очистки, утилизации метанола из фракции «метанол — масло — вода». В этом варианте сокращается расход воды и пара на величину, затраченную на стадии предваритель-

ной ректификации в варианте 0. Снижение приведенных затрат составляет 1,7 руб./т.

Вариант 8. Аналогичен варианту 7 с применением теплового насоса. Снижение приведенных затрат составляет 3,53 руб./т.

Вариант 9. Схема предусматривает использование тепла образования метанола-сырца. Потенциала этого тепла вполне достаточно для обогрева колонны предварительной ректификации. Организация паро-жидкостного контура: куб колонны → насос → I ступень конденсаторов синтеза → куб колонны. Снижение приведенных затрат составляет 1,36 руб./т.

Вариант 10. Двухрежимная схема ректификации метанола-сырца. В отличие от вариантов 2 и 3, по этой схеме на 100% используется тепло конденсации паров метанола повышенного потенциала из колонны основной ректификации. Снижение приведенных затрат составляет 2,4 руб./т.

Вариант 11. Аналогичен варианту 10, но предусматривается одновременный обогрев парами метанола второй колонны основной ректификации и колонны предварительной ректификации. Снижение приведенных затрат составляет 3,04 руб./т.

Вариант 12. Схема предполагает утилизацию тепла процесса синтеза в количестве 750 кДж/кг (тепловой эффект образования 1 кг метанола-сырца равен 3000 кДж/кг) в колонне предварительной ректификации и паров метанола во второй колонне основной ректификации. Снижение приведенных затрат составляет 3,37 руб./т.

Вариант 13. Одностадийная двухрежимная схема дает снижение приведенных затрат 3,76 руб./т.

Вариант 14. Аналогичен варианту 13 в сочетании с использованием реакционного тепла синтеза (750 кДж/кг). Снижение приведенных затрат — 4,72 руб./т.

Таким образом, самыми экономичными являются варианты, базирующиеся на двухрежимной схеме ректификации. При выборе оптимального варианта необходимо учитывать фактор надежности работы схемы, который уменьшается с привязкой схемы ректификации к теплу технологических схем других узлов производства. Если для колонны предварительной ректификации допускаются некоторые колебания расхода и температуры теплоносителя, то такие колебания в колонне основной ректификации могут ухудшить качество выдаваемого метанола-ректификата или увеличить потребление энергии на процесс.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТАНОЛА

НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО МЕТАНОЛА

В последнее время получили развитие процессы синтеза метанола по освоенной в промышленности технологии на низкотемпературных медьсодержащих катализаторах при давлении 5—30 МПа. Для повышения технико-экономических показателей таких производств и снижения уровня загрязнения окружающей среды проводятся разработки в области повышения активности и селективности катализаторов, снижения расхода энергетических и материальных ресурсов, уменьшения капитальных вложений на создание оборудования, повышения стабильности работы крупнотоннажных агрегатов и использования низкпотенциального тепла.

Наряду с традиционной технологией получают развитие новые направления синтеза метанола. Это каталитическое гидрирование оксидов углерода с отводом тепла из зоны катализа жидкими углеводородами, или трехфазный синтез метанола, частичное окисление углеводородов, получение метанола топливного назначения и интегральные схемы, предусматривающие комплексную переработку исходного сырья: метанол — аммиак, ацетилен — метанол, метанол — уксусная кислота — бензол и др.

Трехфазный синтез метанола

В настоящее время в промышленности метанол получают каталитическим гидрированием оксидов углерода в двухфазной системе «газ — катализатор».

В зависимости от способа размещения катализатора, распределения материальных потоков и методов регулирования температуры реакторы синтеза метанола можно подразделить на следующие:

шахтные с адиабатическими слоями катализатора, размещенного в одном или нескольких последовательных реакторах;

трубчатые с отводом тепла реакции из зоны катализа посторонним теплоносителем (вода, высококипящие углеводороды и др.);

с радиальным ходом газа;

с псевдооживленным слоем катализатора.

При разработке высокопроизводительных агрегатов синтеза метанола по традиционной двухфазной системе появляются ограничения, снижающие технико-экономические показатели процесса: неоднородность распределения газового потока и температуры по сечению и высоте реактора; трудности использования теп-

ла экзотермической реакции; ограниченность габаритов технологического оборудования при транспортировании.

В 70-х годах фирмой Chemical Systems, Inc. (США) разработан процесс синтеза метанола в трехфазной системе [154]. Сущность процесса заключается в том, что взаимодействие оксидов углерода и водорода осуществляется в реакторе с использованием измельченного катализатора, псевдооживленного в циркулирующем потоке жидкого инертного углеводорода, т. е. синтез проводят в системе «газ — катализатор — инертная жидкость». Жидкая фаза способствует равномерному распределению газового потока по сечению реактора, организации профиля температуры по высоте реактора, близкого к изотермическому, и эффективному использованию тепла реакции.

Разработанный процесс предназначен в основном для производства метанола для энергетических целей с использованием синтез-газа, полученного газификацией угля. Соответственно, отношение водорода к оксиду углерода в получаемом синтез-газе меньше стехиометрического. Используемая жидкая фаза должна быть стабильной в условиях синтеза — не изменять химического состава и не участвовать в химических взаимодействиях с исходными компонентами и продуктами реакции при повышенных температурах и давлениях. В качестве жидкой фазы можно использовать парафины, циклопарафины, ароматические углеводороды, минеральные масла. Наиболее предпочтительными являются парафины и циклопарафины, обладающие ограниченной смесиваемостью с метанолом. Концентрирование метанола в жидкой фазе замедляет реакцию его образования. Жидкие углеводороды перед использованием в процессе синтеза метанола должны быть обязательно очищены от соединений серы.

В трехфазной системе катализатор можно использовать в тонкодисперсном состоянии, при этом достигаются более высокие скорости реакции, чем при использовании крупных частиц (5—9 мм) в двухфазной системе.

Технологическая схема получения метанола в трехфазной системе представлена на рис. 6.1. Синтез метанола осуществляется в псевдооживленном слое медно-цинкового катализатора. В качестве жидкой фазы используют инертный жидкий углеводород — недорогие углеводородные фракции нефти, стойкие при температуре процесса, минеральные масла [155], полиалкилбензолы [156]. Жидкая фаза циркулирует через реактор снизу вверх, поддерживая слой катализатора в псевдооживленном состоянии и поглощая тепло экзотермической реакции.

Исходный газ, полученный газификацией угля и очищенный от соединений серы, вводится в реактор 2 снизу. Параметры процесса следующие: температура 200—280 °С; давление 3,4—10,3 МПа; объемная скорость газа $(2-4) \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1}$; отношение жидкой фазы к газовой составляет 1: (10÷20).

Разделение твердой, жидкой и парогазовой фаз происходит в верхней части реактора. Катализатор остается в реакторе 2, а жидкие углеводороды, нагретые за счет тепла реакции, насосом 1 закачиваются в паровой котел 3, в котором тепло жидкой фазы используется для выработки пара давлением 2,74 МПа.

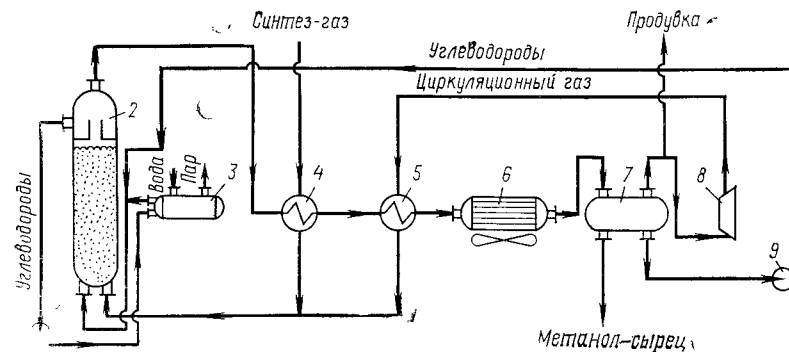


РИС. 6.1. Схема трехфазного синтеза метанола [154]:

1, 9 — насосы; 2 — реактор; 3 — паровой котел; 4, 5 — теплообменники; 6 — холодильник-конденсатор; 7 — сепаратор; 8 — компрессор.

Парогазовая фаза, содержащая 14,5% (об.) метанола, охлаждается последовательно в теплообменниках 4 и 5 и холодильнике-конденсаторе 6. Жидкие продукты реакции разделяются в сепараторе 7. Метанол и жидкие углеводороды — несмешивающиеся жидкости, поэтому они легко разделяются. Жидкие углеводороды насосом 9 возвращаются в реактор 2, а метанол-сырец из сепаратора либо используется непосредственно в качестве топлива, либо направляется на ректификацию для получения метанола, пригодного для химической переработки. Непрореагировавшие газы после сепаратора 7 циркуляционным компрессором 8 возвращаются в реактор 2. Для поддержания определенного содержания инертных компонентов в цикле часть газа выводят из системы.

Зависимость степени превращения оксидов углерода от изменения давления синтеза близка к прямолинейной. В интервале температур 230—250 °С наблюдается пологий максимум по степени превращения исходных компонентов в метанол. Объемные скорости газа в реакторе низкие — $(2-6) \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ по сравнению с действующими двухфазными системами $(8-15) \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$. Благодаря высокой степени конверсии газа за проход реактора возможно применение меньших объемов катализатора, чем необходимо для двухфазного синтеза метанола.

Трехфазный синтез метанола характеризуется рядом преимуществ: простота конструкции реактора, достаточно равномерное распределение жидкости и газа по площади поперечного сечения реактора, возможность ввода и вывода из системы катализатора без ее остановки, сравнительно низкая осевая диффузия газа и эффективное использование тепла реакции с получением пара. Температурный профиль в реакторе приближается к изотермическому, что позволяет создать благоприятные условия для синтеза метанола. Повышение температуры в трехфазном реакторе при соотношении скоростей потоков жидкость: газ, равном 1:20, составляет 4—5 °С, в то время, как прирост температуры в двухфазном адиабатическом реакторе равен 30—50 °С. Истирание и потери катализатора значительно ниже, чем в двухфазных «кипящих» системах благодаря упругим свойствам жидкой фазы. Вследствие высокой степени превращения исходных компонентов за проход реактора в трехфаз-

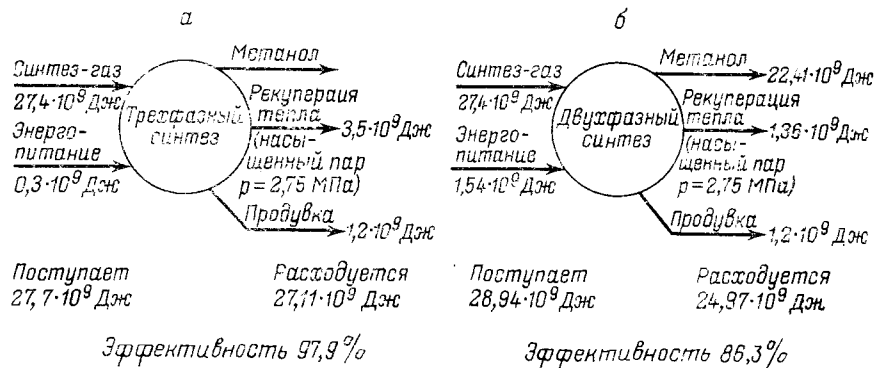


РИС. 6.2. Сравнение энергетических балансов трехфазного (а) и двухфазного (б) процессов синтеза метанола.

ной системе соотношение циркуляционного газа и исходного свежего составляет 1 : 1 против 3,5—5,0 в обычных схемах получения метанола при низком давлении. Это позволяет снизить расход электроэнергии на циркуляцию газа в трехфазной системе.

Для установки синтеза метанола в трехфазной системе производительностью метанола 1800 т/сут экономия капитальных вложений на стадии синтеза составляет 23%, расход электроэнергии в 5 раз ниже, термический к.п.д. (эффективность) на 11,6% выше по сравнению с традиционным процессом получения метанола (рис. 6.2), что подтверждается сравнительными данными технико-экономических показателей трехфазного и двухфазного процессов [154]:

Показатели	Трехфазный процесс	Двухфазный процесс
Производительность установок, т/сут	1800	1800
Давление процесса, МПа	7,65	10,3
Объемная скорость газа, ч ⁻¹	4000	6000
Отношение циркуляционного газа к исходному	1:1	5:1
Концентрация метанола на выходе из реактора, % (мол.)	14,5	5,0
Потребляемая мощность, кВт	957	4855
в том числе		
на сжатие сырья	—	1890
на циркуляцию газа	272	2730
на циркуляцию инертного углеводорода	450	—
на подачу питающей воды	253	235
Относительные капитальные вложения	0,77	1,0

Синтез метанола непосредственным окислением природного газа

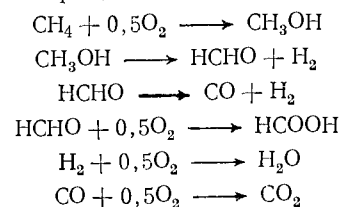
В качестве одного из новых направлений получения метанола представляется перспективной прямая одностадийная переработка природного газа методом неполного окисления его до ме-

танола. Однако попытки исследователей по реализации такого синтеза сталкивались со значительными трудностями: низким выходом полезных продуктов (метанол, формальдегид) и низкой селективностью процесса. В работе [157] приведен анализ известных исследований по окислению метана и его гомологов.

При окислении природного газа протекают параллельные и последовательные реакции окисления метана, его гомологов и промежуточных продуктов реакции с образованием спиртов, альдегидов, кетонов, кислот, эфиров и воды. Получить в этом случае метанол как товарный продукт, отвечающий требованиям качества на метанол-ректификат, весьма сложно.

Но полученный при неполном окислении природного газа метанольный продукт может быть использован как ингибитор гидратообразования при транспортировании природного газа. Поэтому созданию локальных установок неполного окисления природного газа до метанольного продукта непосредственно на газовых промыслах уделяется особое внимание [158]. Процесс окисления природного газа до метанола может проводиться двумя способами: гомогенным [159] и каталитическим [160—162]. Для достижения высокой селективности по целевым продуктам неполное окисление метана или его гомологов необходимо проводить при высоких температурах (300—500 °С). Продукты же окисления метана — метанол и формальдегид — при этих температурах нестабильны и принимают участие в последующих реакциях дегидрирования и окисления с образованием побочных продуктов — воды, диоксида и оксида углерода, водорода.

В работе [163] для реакции окисления метана предложен следующий механизм процесса:



В процессе гомогенного окисления молекулы метана активируются за счет термического воздействия или использования газовых инициаторов (хлор, оксиды азота, озон, диметилловый эфир). В процессе каталитического окисления — помимо термического воздействия на активирование метана (и его гомологов) оказывает влияние катализатор, который должен обладать не только высокой общей активностью, но и высокой селективностью: не стимулировать возможные параллельные или последовательные превращения исходных веществ и промежуточных продуктов неполного окисления в нежелательных направлениях и, в первую очередь, в направлении полного окисления. Последнее с термодинамической точки зрения, безусловно, более вероятно. Катализатор должен быть также устойчивым в условиях

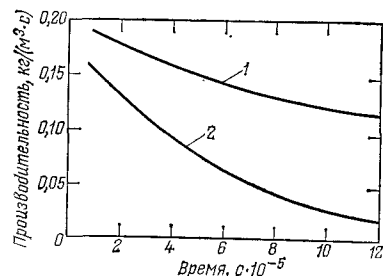


РИС. 6.3. Зависимость производительности цинк-никель-кадмиевых катализаторов от времени работы:

1 — Zn : Ni : Cd=2 : 4 : 4; 2 — Zn : Ni : Cd=2 : 7 : 1.

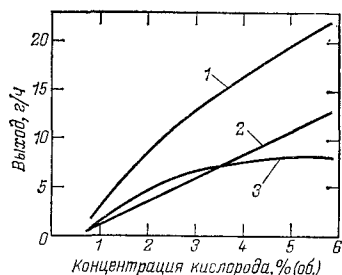


РИС. 6.4. Зависимость выходов конденсата (1), воды (2) и метанола (3) от концентрации кислорода в исходном газе.

процесса окисления: под влиянием реакционной среды не превращаться в другие соединения, уже не обладающие заданными свойствами. По данным [161], наибольшей селективностью обладает катализатор, содержащий (% масс. в пересчете на металл): 20% Zn, 20—40% Ni, остальное — Cd. При температуре 350 °С, давлении 9,8 МПа, объемной скорости газа $35 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ и концентрации кислорода на входе в реактор 3% (об.) производительность 1 м³ катализатора составляла 0,194 кг СН₃ОН/с. В продуктах окисления природного газа* содержится (% масс.): 54—58% метанола, 30—35% воды и остальное — органические примеси (спирты, альдегиды, кетоны, эфиры, кислоты).

Производительность и селективность цинк-никель-кадмиевых катализаторов неполного окисления природного газа до метанольного продукта со временем работы снижаются. Причем катализаторы, содержащие 20—40% (масс.) никеля в пересчете на металл, снижают свою производительность и селективность значительно медленнее, чем катализаторы, содержащие свыше 40% (масс.) никеля (рис. 6.3: температура 325 °С, давление 9,8 МПа, объемная скорость газа $48 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$). Это обусловлено тем, что со временем активный подвижный кислород каталитической системы (в основном, кислород оксида никеля) «снимается» компонентами природного газа, причем оксид никеля частично восстанавливается до никеля металлического. Оксиды цинка, кадмия или их соединения значительно труднее отдают свой кислород. С изменением фазового состава цинк-никель-кадмиевого катализатора под воздействием реакционной среды и условий синтеза изменяются производительность и селективность катализаторов (см. рис. 6.3). Действительно, в исходных катализаторах имеются оксиды никеля, кадмия, следы карбона-

* Состав природного газа (% об.): 93,0% СН₄, 3,5% С₂Н₆, 0,8% С₃Н₈, 1,8% СО₂, 0,9% N₂.

та кадмия и графит; фаза оксида цинка не обнаружена. В отработанных образцах обнаружены новые фазы — оксид цинка и никель металлический.

При сосаждении бинарной системы на цинк-никелевой основе образуется однофазная система, представляющая собой непрерывный твердый раствор замещения основного карбоната никеля и основного карбоната цинка [162]. При увеличении никелевого компонента в катализаторе (более 40% масс.) оксид никеля выходит за пределы непрерывного твердого раствора, что ускоряет процесс восстановления NiO. Аналогичные результаты получены для каталитической системы NiO — MgO [164].

Процесс гомогенного окисления природного газа до метанольного продукта исследован на модельной установке [161] при температурах 280—400 °С, давлении 5—15 МПа, концентрации кислорода в исходном газе 0,6—6,0%, удельном расходе газа 0,18—1,11 м³/(м³·с). Температура начала окисления природного газа находится в пределах 290—315 °С, и процесс характеризуется нестабильным режимом. При температурах выше 350 °С в газовой фазе снижается концентрация метанола, а концентрация оксидов углерода и водорода возрастает, т. е. при этом ускоряются стадии дегидрирования и окисления промежуточных продуктов реакции.

При повышении концентрации кислорода до 2,8—3,0% (об.) выход и концентрация метанола и воды в газовой фазе увеличиваются пропорционально [рис. 6.4: температура 380 °С, давление 9,8 МПа, расход газа 0,64 м³/(м³·с)]. При большей концентрации кислорода характер изменения выхода воды сохраняется, а метанола становится противоположным — выход его уменьшается. Из других побочных соединений обнаружены этанол, ацетон, формальдегид, ацетальдегид, карбоновые кислоты. С ростом концентрации кислорода содержание этанола и ацетона в конденсате проходит через максимум, концентрации формальдегида и ацетальдегида непрерывно повышаются, а карбоновых кислот — снижается. При недостатке кислорода (ниже 1,8% об.) стадии дегидрирования промежуточных соединений ускоряются настолько, что селективность процесса снижается. При концентрации кислорода более 2,8% (об.) ускоряются стадии полного окисления, что также приводит к снижению селективности. Наибольшая степень превращения метана в полезные продукты (40—46%) наблюдается при концентрации кислорода 1,8—2,8% (об.).

С повышением давления от 5 до 10 МПа концентрация метанола в газовой фазе и конденсате увеличивается (табл. 6.1). Выходы конденсата и метанола при этом повышаются, содержание диоксида углерода и водорода в газе снижаются, а содержание оксида углерода практически не изменяется. Максимальная концентрация метанола в интервале этих давлений соответствует удельному расходу газовой смеси, равному 0,64 м³/(м³·с). С повышением расхода газовой смеси количество образовавшихся

Таблица 6.1. Изменение выхода жидких и газообразных продуктов и концентрации кислорода 2,3—2,6% (об.)

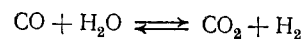
Расход газа*, м³/(м³·с)	Состав конденсата, % (масс.)						Выход, кг/м³		
	метанол	этанол	ацетон	органические кислоты**	формальдегид	ацетальдегид	вода	конденсата	метанола
<i>Давление</i>									
0,18	41,60	0,35	1,45	0,12	0,12	0,78	55,58	0,026	0,011
0,64	43,30	0,60	0,98	0,15	1,26	1,50	52,21	0,032	0,014
1,10	41,65	0,45	0,85	0,12	1,80	1,78	53,35	0,034	0,014
<i>Давление</i>									
0,19	43,96	0,76	1,75	0,13	0,35	1,11	51,94	0,027	0,012
0,64	45,03	1,06	1,29	0,14	1,07	1,39	50,02	0,033	0,015
1,11	44,12	0,74	1,16	0,16	1,94	2,02	43,86	0,035	0,015
<i>Давление</i>									
0,18	46,60	1,37	1,74	0,23	0,32	0,74	49,00	0,031	0,014
0,64	47,80	1,35	1,08	0,17	0,95	2,06	46,60	0,035	0,016
1,10	46,50	1,30	1,30	0,16	1,76	1,83	47,20	0,036	0,016

* В расчете на 1 м³ реакционного объема.

** В пересчете на муравьиную кислоту.

*** В расчете на 1 м³ природного газа при нормальных условиях.

диоксида углерода и водорода примерно в 2 раза меньше, чем оксида углерода. Это различие в выходах может быть обусловлено взаимодействием оксида углерода и водяного газа по реакции:



Для процесса гомогенного окисления природного газа до метанольного продукта определены следующие оптимальные технологические условия: температура 350—400 °С, давление 4,9—9,8 МПа; концентрация кислорода на входе в реактор 2,5—3,5% (об.); удельный расход природного газа и воздуха 0,55—0,75 м³/(м³·с).

В опытно-промышленных условиях при гомогенном окислении природного газа воздухом при давлении 9,8 МПа, температуре реакционной смеси 390 °С, расходе природного газа 750 м³/ч, концентрации кислорода в исходном газе 2,1% (об.) получен метанольный продукт состава (% масс.): диметилловый эфир — 1,4, метилэтилкетон — 0,16, ацетон — 0,91, формальдегид — 4,8, ацетальдегид — 1,6, метанол — 41,61, этанол — 2,53, пропанол-1 — 0,15, 2-метилпропанол-1 — 0,05, органические примеси (нерасшифрованные) — 2,61, карбоновая кислота (в пересчете на муравьиную) — 0,45, вода — 43,73. Производительность по общему конденсату составляет 18—24 кг/ч, степень превращения кислорода равна 94—97% (отн.). В работе [165] сделан вывод, что основным кислотным компонентом в продуктах непол-

реакции в зависимости от давления и расхода газа при температуре 380 °С

Состав газовой фазы после реакции, % (об.)						Количество образующегося газа, 10⁶ м³/(м³·с)***		
органические продукты и вода	CO	CO₂	H₂	CH₄	N₂	CO	CO₂	H₂
<i>4,9 МПа</i>								
2,47	0,93	1,46	1,04	80,6	13,50	2,6	2,8	2,9
3,04	1,12	1,18	0,78	82,0	11,88	3,2	1,9	2,2
3,06	1,11	0,98	0,55	82,2	12,10	3,0	1,3	1,5
<i>7,35 МПа</i>								
2,74	1,04	1,36	0,82	80,9	13,14	3,5	2,5	2,2
3,07	1,22	1,11	0,58	80,6	13,42	3,6	1,8	2,1
3,25	1,09	0,92	0,46	80,8	13,48	3,1	1,5	1,3
<i>9,81 МПа</i>								
3,31	0,98	1,20	0,64	84,4	9,47	2,8	2,0	1,8
3,16	1,17	1,01	0,53	82,3	11,83	3,3	1,4	1,5
2,30	1,13	0,82	0,36	82,4	12,99	3,2	0,9	1,0

ного окисления природного газа является уксусная кислота, муравьиной кислоты не обнаружено.

Для каталитического окисления природного газа установлены следующие технологические условия: температура 320—350 °С, давление 7,3—9,8 МПа, концентрация кислорода на входе в реактор 2,5—3,5% (об.), объемная скорость газа (15—25) · 10³ ч⁻¹.

В процессе окисления природного газа цинк-никель-кадмиевый катализатор необратимо дезактивируется под воздействием соединений серы. Допустимое содержание в газе соединений серы в пересчете на серу — не более 0,3 мг/м³.

На основании проведенных исследований для условий Крайнего Севера разработана схема агрегата получения метанола неполным окислением природного газа (рис. 6.5). Схема — проточная; весь отработанный газ после отделения метанольного продукта возвращается в магистральный трубопровод. В этой схеме природный газ из промышленной скважины с давлением не менее 10 МПа поступает в межтрубное пространство реактора 5 и подогревается здесь до температуры 130 °С за счет тепла реакций окисления. Затем он проходит межтрубное пространство recuperационного теплообменника 6, в котором реакционными газами, выходящими из реактора, подогревается до 320 °С и через огневой подогреватель 10 поступает в смеситель с воздухом 4. Далее реакционная смесь направляется в реактор 5.

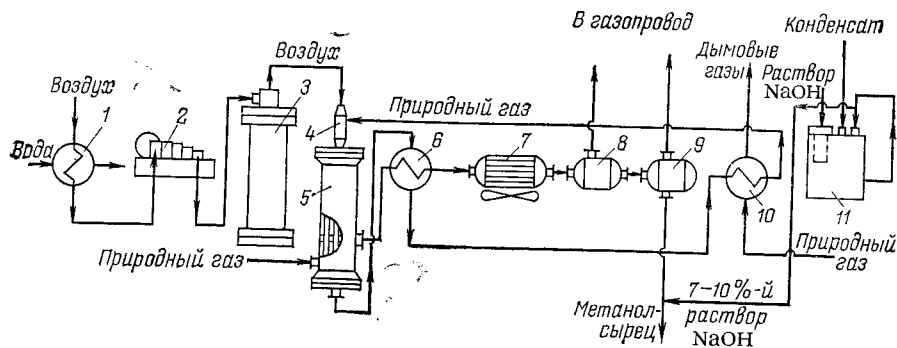


РИС. 6.5. Схема промышленной установки получения метанола неполным окислением природного газа:

1, 10 — подогреватели; 2 — компрессор; 3 — фильтр; 4 — смеситель; 5 — реактор; 6 — теплообменник; 7 — аппарат воздушного охлаждения; 8 — сепаратор; 9 — сборник; 11 — емкость.

Атмосферный воздух поступает на всасывающую линию компрессора 2 (в холодное время года он предварительно нагревается в подогревателе 1 теплофикационной водой), сжимается до 10,8 МПа, проходит фильтр для очистки от масла 3 и далее направляется в смеситель 4. При температуре 320—350 °С и давлении 10 МПа в реакторе 5 происходит образование метанола и ряда других органических соединений. После реактора 5 реакционная газовая смесь проходит трубное пространство recuperационного теплообменника 6, охлаждается до 190 °С и поступает в аппарат воздушного охлаждения 7, где происходит охлаждение газов до 30—40 °С и конденсация из них метанольного продукта. Далее в сепараторе 8 отделяется жидкая фаза, которая поступает в сборник 9. Газовая смесь после сепаратора 8 под давлением отводится в магистральный газопровод и смешивается с природным газом. Из сборника 9 метанольный продукт при давлении 0,4—0,6 МПа направляется на ректификацию. В процессе окисления природного газа образуется также уксусная кислота. Для ее нейтрализации в линию метанольного продукта после сборника 9 (до отделения ректификации) подается 7—10%-й раствор NaOH, предварительно приготовленный в емкости 11.

Реализация процесса получения метанольного продукта неполным окислением природного газа непосредственно на газовых промыслах помимо технико-экономических соображений решает экологическую проблему: исключается транспортирование токсичного, взрыво- и пожароопасного метанола на дальние расстояния.

Синтез метанола и спиртов $C_2—C_4$ из оксида углерода и водорода

Возрастающая потребность в нефти при ограниченности ее ресурсов и быстром росте цен выдвигает на первый план в настоящее время проблему экономии нефти за счет синтетических высокооктановых добавок, получаемых из сырья нефтяного происхождения (природный газ, уголь, торф, сланцы, промышленные и сельскохозяйственные отходы, природные карбонаты и вода). К таким добавкам относятся метанол и спирты $C_2—C_4$.

Метанол используется в качестве высокооктановой составляющей топливных композиций, а спирты, в частности 2-метилпропанол-1 — в качестве составляющей, стабилизирующей топливо против расслаивания [166—168]. При добавках спиртов к моторным топливам решаются такие проблемы, как экономия топлива, снижение уровня токсичности выхлопных газов и, соответственно, снижение загрязнения окружающей среды, повышение качества базовых моторных топлив, особенно его октанового числа.

Для обеспечения народного хозяйства «спиртовой» композицией в необходимом количестве разрабатывается технология совместного получения метанола и спиртов $C_2—C_4$, сырьем для производства которых служит природный газ, а в перспективе — уголь. При синтезе метанола и спиртов $C_2—C_4$ одновременно протекают реакции образования других спиртов, эфиров, диоксида углерода, воды, углеводородов — этана, пропана и других.

Как видно из табл. 6.2, все реакции экзотермичны и протекают со значительным уменьшением объема (кроме реакции 6.8). Равновесный выход как полезных, так и побочных соединений увеличивается с ростом давления и снижением температуры. По данным изменения изобарных потенциалов от температуры установлено, что наиболее вероятно протекание реакций 6.4, 6.7—6.9.

В отличие от термодинамически возможных выходов продуктов этих реакций в реальных условиях преобладает метанол. При повышении температуры в интервале 300—400 °С зависимость изменения выхода метанола имеет экстремальный характер, а выход метана, диоксида углерода, воды и 2-метилпропанола-1 при этих же условиях непрерывно повышается (рис. 6.6: давление 19,6 МПа, соотношение $H_2:CO=2,9$, объемная скорость газа $15,5 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$). С повышением температуры равновесная концентрация и реальный выход диоксида углерода сближаются, а при 390—400 °С практически совпадают*. Это свидетельствует о том, что реакция 6.8 (см. табл. 6.2) при данном составе газа при 390—400 °С протекает в равновесных условиях.

Закономерности образования метанола, с одной стороны, и

* Данные получены совместно с сотрудниками Л. М. Калиниченко, Т. Ф. Ведерниковой, О. А. Вивденко.

Таблица 6.2. Изменение изобарного потенциала реакций от температуры

№ реакций	Реакция	Тепловой эффект реакции, кДж/моль
6.1	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	90,4
6.2	$2\text{CO} + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	256,2
6.3	$3\text{CO} + 6\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$	412,4
6.4	$4\text{CO} + 8\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$	567,7
6.5	$2\text{CO} + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	213
6.6	$n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \rightleftharpoons n\text{CH}_2 + n\text{H}_2\text{O}$	—
6.7	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	206,4
6.8	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	41
6.9	$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$	172,5

диоксида углерода, метана, воды и 2-метилпропанола-1, с другой, при изменении температуры имеют разный характер (см. рис. 6.6, а также рис. 6.7: давление 24,5 МПа, соотношение $\text{H}_2 : \text{CO} = 2,7$, объемная скорость газа $15,5 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$, концентрация CO_2 0,6% об.).

С повышением соотношения $\text{H}_2 : \text{CO}$ в газе, поступающем на катализатор, выход метанола проходит через максимум, а выходы 2-метилпропанола-1, метана и диоксида углерода непрерывно снижаются, причем количество образовавшегося диоксида углерода снижается особенно резко. Таким образом, как и в случае влияния температуры, закономерности образования метанола, с одной стороны, и 2-метилпропанола-1, метана, диоксида углерода, с другой, от соотношения $\text{H}_2 : \text{CO}$ имеют разный характер.

При повышении концентрации диоксида углерода в исходном газе от 0,5 до 6,0% (об.) при соотношении $\text{H}_2 : \text{CO}$, равном 2,9, выходы 2-метилпропанола-1, метана и диоксида углерода уменьшаются; выход воды увеличивается (рис. 6.8: давление 24,5 МПа, температура 370 °С, соотношение $\text{H}_2 : \text{CO} = 2,9$, объемная скорость газа $15,5 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$). В зависимости от концентрации диоксида углерода при данном составе исходного газа и температуре реакция 6.8 может быть обратимой. Так, с повышением концентрации диоксида углерода от 0,5 до 4,5% (об.) она протекает в прямом направлении, причем количество образовавшегося диоксида углерода снижается; при 4,5% (об.) CO_2 состав газа по реакции 6.8 не изменяется. При концентрации диоксида углерода более 4,5% (об.) наблюдается расход его (см. рис. 6.8), т. е. реакция протекает уже в обратном направлении. Несмотря на то, что с повышением концентрации диоксида углерода выход 2-метилпропанола-1 и метана (сопровождающийся образованием воды) уменьшается, выход воды в целом увеличивается [234].

при давлении 19,6 МПа

	Изобарный потенциал реакции, кДж/моль				
	300 °С	350 °С	370 °С	390 °С	410 °С
	37,7	50,2	57,4	60,7	67,0
	5,4	25,1	36,4	47,3	56,5
	-15,5	16,7	30,6	41,9	56,5
	-284,7	-266,7	-254,1	-244,9	-230,3
	56,5	83,7	92,1	100,5	116,0
	—	—	—	—	—
	-78,3	-67,0	-60,7	-54,4	-52,3
	-23,9	-19,7	-15,5	-13,4	-13,8
	-69,1	-61,5	-54,4	-48,1	-47,3

Это обусловлено более интенсивным протеканием реакции 6.8 в обратном направлении.

Выход метанола с ростом концентрации диоксида углерода при отношении $\text{H}_2 : \text{CO} = 2,9$ снижается (см. рис. 6.8). Известно, что в зависимости от соотношения $\text{H}_2 : \text{CO}$ с повышением концентрации диоксида углерода в исходном газе выход метанола меняется по-разному: при $\text{H}_2 : \text{CO} \leq 4$ выход снижается, при $\text{H}_2 : \text{CO} = 6$ — практически не изменяется, а при $\text{H}_2 : \text{CO} = 10$ — возрастает [93].

В работе [104] предполагалось, что катализатор синтеза метанола под воздействием реакционной среды в процессе формирования приобретает две формы — окисленную и восстановленную. При адсорбции оксида углерода на окисленных центрах образуется метанол, а при адсорбции на восстановленных центрах — спирты и углеводороды. Действительно, состояние оксида цинка в цинк-хромовом катализаторе в значительной степени определяет производительность и селективность процессов гидрирования оксидов углерода, причем существенную роль оказывает отношение стехиометрического (окисленная поверхность) к нестехиометрическому (восстановленная поверхность). В процессе формирования и эксплуатации, а также под воздействием реакционной среды на поверхности катализатора меняется соотношение окисленных и восстановленных активных центров. В зависимости от их соотношения меняется и селективность процесса синтеза метанола и спиртов C_2 — C_4 . Так, при дозировании диоксида углерода в восстановительную среду « H_2 — CO » резко увеличивается производительность цинк-хромового катализатора по метанолу, что, по-видимому, связано с образованием дополнительных окисленных активных центров и ускорением лимитирующей стадии — хемосорбции водорода [87].

Можно предположить, что в процессе совместного синтеза метанола и спиртов C_2-C_4 образование метанола (реакция 6.1) протекает преимущественно на окисленных центрах, а спиртов, метана и диоксида углерода (реакции 6.2—6.4, 6.7, 6.8) — на восстановленных центрах. Реакции образования спиртов (6.2—6.4) и метана (6.7) сопровождаются образованием воды, а реакция образования диоксида углерода (6.8) в зависимости от состава исходного газа и температуры может протекать с образованием или расходом воды. При протекании реакций 6.2—6.4 и 6.7 выделяется вода, которая в силу высокой адсорбционной способности занимает активную поверхность восстановленных центров катализатора и, соответственно, снижает скорость образования спиртов C_2-C_4 . Для удаления воды с поверхности катализатора необходимо интенсифицировать процесс конверсии оксида углерода водяным паром (реакция 6.8). Последнее достигается за счет повышения температуры в зоне катализа и соотношения $CO:H_2$, снижения концентрации диоксида углерода в исходном газе. Таким образом, катализатор и технологические условия должны стимулировать интенсивное протекание двух сопряженных процессов — конверсии оксида углерода (реакция 6.8) и образования 2-метилпропанола-1 (реакция 6.4). При снижении скорости реакции 6.8 снижается и скорость реакции 6.4.

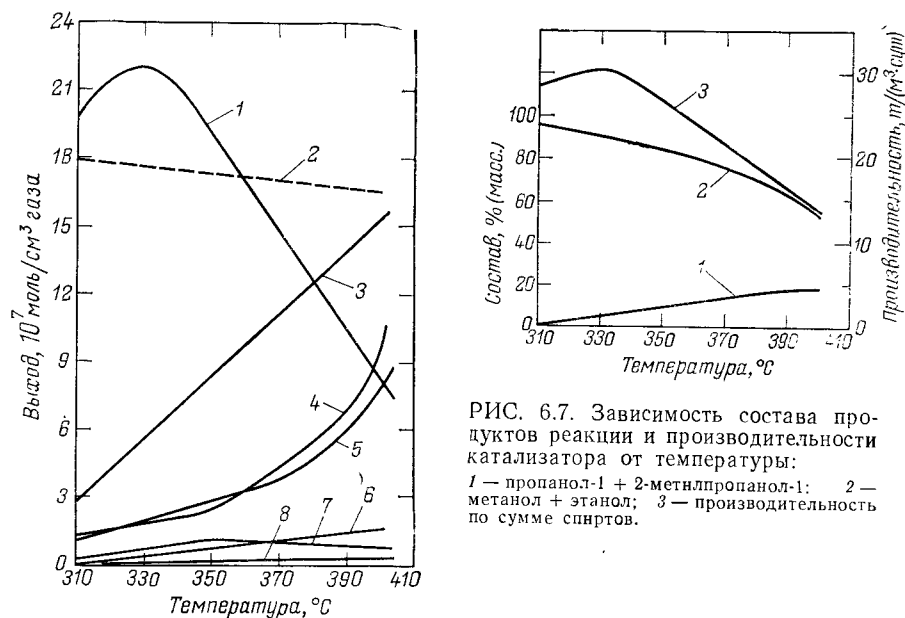


РИС. 6.6. Зависимость выхода продуктов реакции от температуры: 1 — CH_3OH ; 2 — CO_2 (равновесная концентрация); 3 — CO_2 ; 4 — H_2O ; 5 — CH_4 ; 6 — *изо*- C_4H_9OH ; 7 — C_2H_5OH ; 8 — *н*- C_3H_7OH .

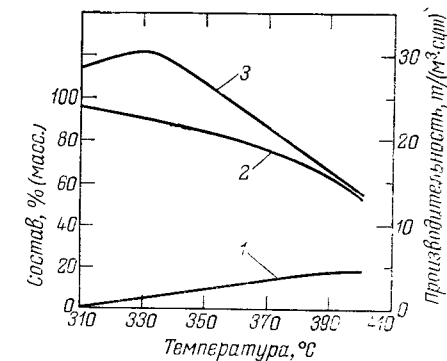
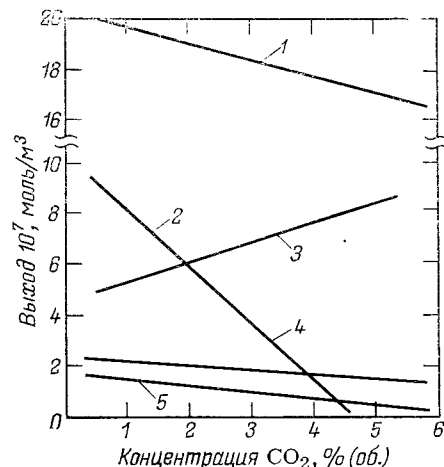


РИС. 6.7. Зависимость состава продуктов реакции и производительности катализатора от температуры: 1 — пропанол-1 + 2-метилпропанол-1; 2 — метанол + этанол; 3 — производительность по сумме спиртов.

РИС. 6.8. Зависимость выхода продуктов реакции от концентрации диоксида углерода:

1 — CH_3OH ; 2 — CO_2 ; 3 — H_2O ; 4 — CH_4 ; 5 — *изо*- C_4H_9OH .



Действительно, при повышении концентрации диоксида углерода и соотношения $H_2:CO$ в исходном газе, скорость реакции 6.8 уменьшается, а при определенных условиях она начинает протекать в противоположном направлении. Сказанное выше о влиянии реакции 6.8 на скорость образования 2-метилпропанола-1 подтверждается экспериментальными данными: с повышением температуры (см. рис. 6.6), снижением концентрации диоксида углерода (см. рис. 6.8) и соотношения $H_2:CO$ выход 2-метилпропанола-1 увеличивается.

Представляет практический интерес оценить, образуется ли диоксид углерода только по реакции 6.8 или по другим реакциям. Для выяснения этого были определены изменения от температуры теоретических и экспериментальных значений константы равновесия реакции 6.8:

$$K_p = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$$

При температурах от 400 до 450 °С* равновесная и экспериментальная линия параллельны, а при температурах >450 °С экспериментальная линия проходит выше равновесной (рис. 6.9). Разный характер изменения констант от температуры объясняется тем, что до 450 °С диоксид углерода образуется в основном по реакции 6.8, а выше 450 °С он получается и по другим реакциям, например, по реакции 6.9 [235].

Опыт ранее эксплуатировавшегося в промышленности процесса получения «изобутилового масла» на цинк-хромовом катализаторе, промотированном калием, показал, что наиболее опасной (с точки зрения взрывоопасности процесса) является реакция метанирования 6.7. Катализатор готовили смешением оксида цинка с хромовым ангидридом и добавлением в полученную суспензию гидроксида калия. Получали контактную массу следующего состава: $ZnO \cdot ZnCrO_4 \cdot H_2O + 1,0-1,5\% K_2O$.

Восстановление контактной массы до активного состояния проводили в колонне синтеза в потоке восстановительных газов — водорода и оксида углерода. Известно [169, 170], что до-

* Температура измерялась микротермопарами у поверхности зерна катализатора.

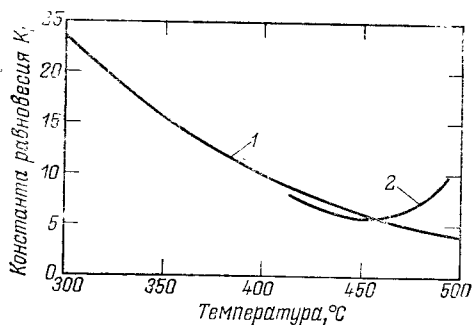


РИС. 6.9. Зависимость константы равновесия реакции 6.8 от температуры:

1 — константа равновесия теоретическая; 2 — то же, экспериментальная.

бавки калия ускоряют процесс восстановления цинк-хромовых катализаторов, протекающий с выделением тепла.

Опасные ситуации при эксплуатации промышленного агрегата были обусловлены в основном двумя факторами: выделением тепла реакции восстановления цинк-хромовых контактов в присутствии солей калия и развитием реакции метанирования (реакция 6.7), особенно при повышенных температурах в присутствии железа, никеля, кобальта — продуктов карбонильной коррозии материала аппаратов и коммуникаций.

Промышленное получение «изобутилового масла» осуществляли при температурах 440—460 °С и давлении до 32 МПа. Наличие соединений железа, никеля, кобальта и рутения в катализаторе или в предварительном теплообменнике значительно ускоряло процесс образования метана. Под воздействием реакционной среды и продуктов реакции цинк-хромовый катализатор, промотированный калием, быстро терял свою активность и селективность по спиртам C₂—C₄, что вызывало необходимость повышения температуры в зоне катализа [171].

Для процесса совместного синтеза метанола и спиртов в настоящее время разработан модифицированный катализатор, обладающий низкотемпературными свойствами по сравнению с ранее эксплуатировавшимся катализатором. Исследована скорость образования метана в зависимости от технологических условий на модифицированных катализаторах синтеза метанола и спиртов и на промышленных катализаторах синтеза метанола. Установлено [172], что скорость образования метана при совместном синтезе метанола и спиртов (рис. 6.10) находится практически на одном уровне со скоростью образования метана при синтезе метанола на промышленных цинк-хромовых катализаторах и описывается уравнением нулевого

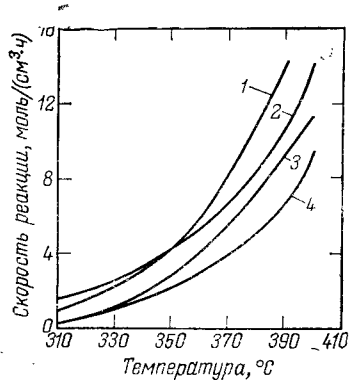


РИС. 6.10. Зависимость скорости образования метана от температуры при давлении 24,5 МПа:

1, 4 — модифицированные катализаторы синтеза метанола и спиртов; 2 — промышленный цинк-хромовый катализатор синтеза метанола; 3 — то же, по данным [173].

порядка. Энергия активации реакции образования метана в процессе совместного синтеза метанола и спиртов составляет 108—117 кДж/моль. Полученные данные по скорости образования метана удовлетворительно согласуются с данными работы [173].

С повышением температуры процесса выход конденсата и метанола снижаются, а выход и концентрация 2-метилпропанола-1 в конденсате увеличиваются. При этом повышается выход диоксида углерода и метана. Показатели синтеза метанола и спиртов на модифицированном катализаторе при давлении 20 МПа и объемной скорости газа 15,5·10³ ч⁻¹ приведены ниже:

Показатели	350 °С	370 °С	390 °С
Выход, т/(м ³ ·сут)			
конденсата	23,3	20,8	17,4
метанола	18,8	14,0	9,2
2-метилпропанола-1	1,9	2,8	3,2
Содержание в газе, % (об.)*			
на входе:			
CO ₂	0,26	0,31	0,26
CO	25,47	25,40	25,50
CH ₄	1,31	1,04	1,05
на выходе:			
CO ₂	2,14	2,57	3,00
CO	22,00	22,00	20,50
CH ₄	2,67	1,95	2,31
Содержание в конденсате, % (масс.)			
CH ₃ OH	80,6	67,5	53,0
C ₂ H ₅ OH	1,0	1,2	1,2
n-C ₃ H ₇ OH	1,3	1,7	2,1
изо-C ₄ H ₉ OH	8,3	13,5	18,4
H ₂ O	8,8	16,1	25,3

* Остальное до 100% — водород и азот.

Предложен процесс совместного производства метанола и спиртов C₂—C₄ на основе природного газа по технологической схеме, представленной на рис. 6.11. Процесс включает следующие стадии:

- очистку природного газа от соединений серы;
- конверсию природного газа с паром и диоксидом углерода в трубчатых печах под давлением;
- очистку конвертированного газа от избытка диоксида углерода;
- совместный синтез метанола и спиртов на модифицированном катализаторе;
- ректификацию метанола-сырца с приготовлением спиртовой смеси данного состава для добавок к моторному топливу.

После моноэтаноламиновой очистки конвертированный газ имеет следующий состав (% об.): CO₂—0,5, CO—30,83, H₂—65,39, CH₄—2,62, N₂—0,66; соотношение H₂:CO=2,12. При атмосферном давлении и с температурой 40 °С газ поступает на всасывающую линию дожимающего компрессора 1 с приводом от паровой конденсационной турбины. После каждой ступени компрессора установлены воздушные холодильники для охлаж-

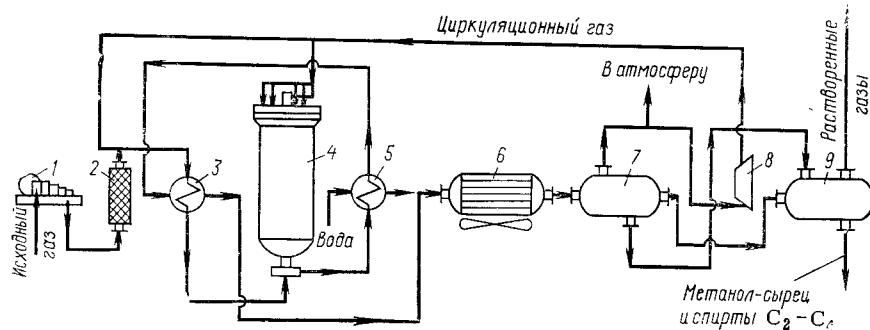


РИС. 6.11. Схема агрегата производства метанола и спиртов C_2-C_4 :
 1, 8 — компрессоры; 2 — фильтр; 3 — теплообменник; 4 — реактор; 5 — подогреватель;
 6 — аппарат воздушного охлаждения; 7 — сепаратор; 9 — сборник.

дения газа и выделения конденсата. Сжатый до 24,5 МПа исходный газ проходит угольный фильтр 2, в котором очищается от карбониллов железа, и далее смешивается с циркулирующим газом. Смешанный газ проходит выносной рекуперационный теплообменник 3, где нагревается до 200 °С за счет теплообмена с газом, выходящим из реактора 4. В реакторе газовая смесь проходит по щели между корпусом и насадкой полочного типа, далее в межтрубном пространстве встроенного теплообменника, расположенного в нижней части реактора, где нагревается до 325—330 °С и затем поступает в зону реакции. Процесс протекает на модифицированном катализаторе; температура в зоне катализа регулируется автоматически за счет ввода холодного газа между слоями катализатора.

Реакционная газовая смесь из зоны катализа с температурой 360—380 °С поступает в трубное пространство встроенного теплообменника, в котором охлаждается до 250 °С, и далее поступает в трубное пространство подогревателя воды 5. За счет охлаждения газа до 220 °С питательная вода подогревается от 180 до 200 °С. Далее газ проходит трубное пространство выносного теплообменника 3, в котором охлаждается до 110 °С; при этом частично конденсируются пары метанола, спиртов C_2-C_4 и вода.

Окончательное охлаждение газа до 35—45 °С и конденсация продуктов реакции проходит в аппарате воздушного охлаждения 6. Сконденсировавшиеся продукты отделяются от непрореагировавшего газа в сепараторе 7 и затем поступают в сборник 9 (далее на склад и ректификацию). Циркуляционный газ после сепаратора дожимается до давления синтеза компрессором 8, и цикл повторяется. Для вывода инертных компонентов (метан, азот) из цикла часть газа (так называемые продувочные газы) после сепаратора выводится из системы. Растворенные газы выделяются и после сборника 9 вместе с продувочными газами

направляются в отделение конверсии на сжигание в трубчатую печь (частично они дозируются в процессе очистки природного газа от серы).

Совместное производство метанола и аммиака

С целью рационального и экономически обоснованного использования углеводородного сырья разрабатываются малоотходные, энерготехнологические, автономные по потреблению тепла процессы. К таким процессам можно отнести интегральные схемы, предусматривающие комплексную переработку исходного сырья и отходов производства.

При производстве аммиака в качестве отхода образуется диоксид углерода, который можно использовать при получении карбамида. При производстве ацетилена термоокислительным пиролизом природного газа образуется отходящий синтез-газ, содержащий оксиды углерода и водород, используемые в процессе синтеза метанола. При производстве уксусной кислоты карбонилированием метанола образуется отходящий водород, который можно использовать для процессов гидрирования, восстановления и очистки газообразных и жидких углеводородов от соединений серы.

Одной из перспективных тенденций развития производства метанола является комбинирование его с производствами аммиака, водорода, оксида углерода и карбамида. К технологическим схемам, объединяющим производство метанола и аммиака, относится процесс «Метаммоний», разработанный фирмами Mitsubishi gas Kagaku (Япония) и Veba Chemie (ФРГ) [174, 175].

Японская фирма Japan gas Chemical разработала проект совместного производства метанола и аммиака [176]. Из конвертированного газа вначале получают метанол, при этом за счет переработки оксида углерода концентрация СО в газе снижается; далее остаточный оксид углерода окисляется кислородом воздуха и гидрируется до метана. Газовая смесь, очищенная от диоксида углерода, поступает на синтез аммиака.

По патенту ПНР [177] смесь оксидов углерода и водорода пропускают при температуре 160—300 °С и давлении 5—15 МПа через слой катализатора, содержащего оксиды меди, цинка, марганца. Катализатор размещается в нескольких последовательных реакторах; метанол выделяется между ступенями или в одном реакторе. Циркуляция газа позволяет снизить содержание оксида углерода в отходящих газах до 5—8% (об.). Далее проводят конверсию оксида углерода водяным паром. После очистки газа от диоксида углерода и метана остаточный водород используют для получения аммиака. При работе с рециркуляцией на 1 т 100%-го метанола получают 400—600 м³ отходящих газов.

В патенте США [178] предложен способ утилизации отходящих газов химических производств, например процессов гидрирования нитробензола, для получения аммиака, метанола. Ме-

танол получают при взаимодействии оксида углерода и водорода при 350—400 °С, давлении 26,5—33,3 МПа в присутствии медьсодержащих катализаторов. Метанол-сырец отделяют от непрореагировавших газов первого газового потока в сепараторе высокого давления. Смесь газов, отходящую при давлении 26,5—33,3 МПа, используют для получения водородсодержащего газа. Концентрацию водорода в газе повышают адсорбцией либо низкотемпературной конденсацией примесей азота и метана.

У нас в стране действуют комбинированные схемы синтеза метанола с производством чистого водорода, применяемого в процессах гидрирования [179]. В качестве исходного сырья используют газовую смесь, полученную в результате газификации кокса или полукокса. Образующийся в результате реакции водяного газа исходный газ очищается от соединений серы, проходит стадии конверсии избыточного оксида углерода, компримирования, очистки от диоксида углерода и синтеза метанола. Для обеспечения глубокой переработки оксида углерода и получения газа, обогащенного водородом, на стадии синтеза метанола поддерживают высокое соотношение $H_2 : CO$ в исходном и циркуляционном газе. Состав газовых потоков следующий (% об.):

Газ	H_2	CO	CO_2	CH_4	$N_2 + Ar$	$H_2 : CO$
Исходный	77,68	14,98	2,38	1,26	3,70	5,2
Циркуляционный	84,30	5,90	0,60	3,30	5,90	14,3

Предложен способ получения неочищенного водорода и метанола из синтез-газа [180]. Для проведения процесса парокислородной конверсии подвергают тяжелое масло. Полученный синтез-газ очищается от соединений серы и направляется в реактор, где при температуре 230—270 °С и давлении 6 МПа образуется метанол-сырец. Непрореагировавший газ следующего состава (% об.): H_2 —37,76, N_2 —0,24, CO —58,45, Ar —0,68, CH_4 —0,34, CO_2 —2,28 и CH_3OH —0,25 поступает на конверсию оксида углерода водяным паром. Из полученной после конверсии оксида углерода газовой смеси удаляют CO_2 и получают 98%-й водород, в котором содержится (% об.): N_2 —0,25, CO —0,74, Ar —0,69, CH_4 —0,34 и CO_2 —0,01.

На рис. 6.12 представлено отделение синтеза метанола по комбинированной схеме совместного производства метанола и аммиака.

Газ, полученный конверсией природного газа, имеет следующий состав (% об.): CO_2 —7,0÷7,5, CO —7,0÷7,5, H_2 —72,5÷73,2, $N_2 + Ar$ —11,5÷12,6, CH_4 —0,4÷0,8. При давлении 2,6 МПа газ поступает в компрессор 1, где сжимается до 10,5 МПа. Далее газовая смесь проходит холодильники воздушного охлаждения 2, 4, влагоотделители-сепараторы 3, 5 и смешивается с циркуляционным газом из цикла синтеза метанола. Смесь циркуляционного и конвертированного газов (смешанный газ) поступает в циркуляционный компрессор 6, где дожимается

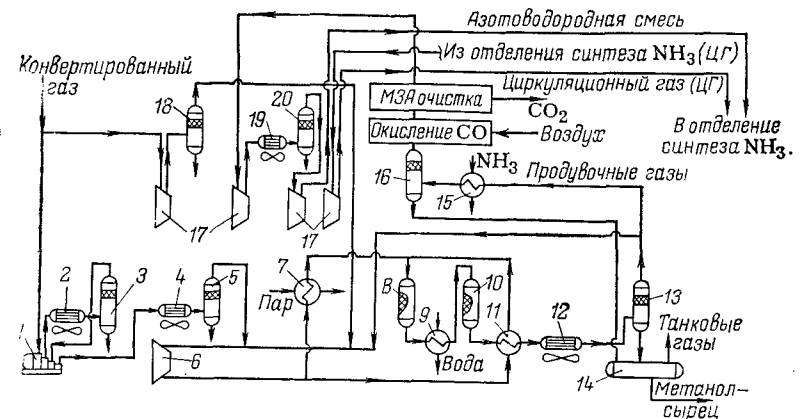


РИС. 6.12. Схема установки совместного производства метанола и аммиака: 1, 6, 17 — компрессоры; 2, 4, 12, 15, 19 — холодильники; 3, 5 — влагоотделители; 7, 9 — подогреватели; 8, 10 — колонны; 11 — теплообменник; 13, 16, 18, 20 — сепараторы; 14 — сборник.

до 11,3 МПа. Смешанный газ затем нагревается в рекуперационном теплообменнике 11 с температуры 50—54 °С до 235 °С за счет тепла горячих газов, выходящих из аппаратов 8 и 10.

Газ, выходящий из колонны 8, поступает в подогреватель питательной воды 9 с температурой 265 °С, в котором охлаждается до 240 °С. Далее он проходит последовательно вторую колонну синтеза метанола 10, рекуперационный теплообменник 11 и с температурой 90—110 °С направляется на охлаждение в холодильник воздушного охлаждения 12.

Подогреватель 7 служит для подогрева исходного газа паром в процессе восстановления катализатора, вывода агрегата на нормальный автотермический режим или в случае нарушения технологического режима.

В сепараторе 13 метанол-сырец отделяется от газа, передавливается в сборник 14 и далее направляется на ректификацию.

Газы, выделяющиеся из метанола при снижении давления в сборнике 14, сжигаются в трубчатых печах в отделении конверсии природного газа.

Циркуляционный газ после сепаратора 13 смешивается с конвертированным газом, поступает в циркуляционный компрессор 6 и при давлении 10,8—11,3 МПа возвращается в цикл синтеза метанола. Часть циркуляционного газа отводится из цикла в виде постоянной продувки (продувочные газы). Продувочные газы, выделенные на стадии синтеза метанола, имеют следующий состав (% об.): CO_2 —0,65÷0,70, CO —0,35÷0,40, H_2 —73÷74, CH_4 —1,30÷1,40, $N_2 + Ar$ —23÷24, CH_3OH —0,32, H_2O —0,04. Они являются исходным сырьем для производства аммиака и должны быть полностью освобождены от паров метанола и оксидов углерода.

Продувочные газы направляются в холодильник 15, в котором охлаждаются до 5—8 °С за счет испарения в межтрубном пространстве жидкого аммиака. При охлаждении газов конденсируется содержащийся в них метанол-сырец. Далее в сепараторе 16 метанол-сырец отделяется от продувочных газов и перекачивается в сборник 14. Продувочные газы из сепаратора 16 с температурой 5—10 °С направляются на окисление оксида углерода кислородом воздуха. Окисление оксида углерода осуществляется при 20—75 °С на платиновом катализаторе. Затем газы поступают на тонкую очистку от диоксида углерода раствором моноэтаноламина. Условия очистки: температура 50 °С, давление 9,8 МПа. Газы после очистки должны содержать не более 0,15% (об.) CO₂ и 0,15% (об.) СО. Такой газ направляется в отделение метанирования — гидрирования оксидов углерода до метана на алюминиевом катализаторе.

На производство аммиака подается очищенный газ (свежая азотоводородная смесь) следующего состава (% об.): Н₂ — 74,1, N₂ — 24,2, СН₄ — 1,4, Аг — 0,3, СО — 5—10 млн⁻¹, СО₂ — 5—10 млн⁻¹. Этот газ вначале поступает в компрессор 17 и далее при давлении 30 МПа направляется в отделение синтеза аммиака. Синтез аммиака осуществляется при 420—530 °С и давлении 29,4—31,4 МПа аналогично действующим крупнотоннажным производствам аммиака [174—176].

НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТАНОЛА

Традиционным и наиболее крупным потребителем метанола является производство формальдегида, используемого для получения смол, пластических масс, синтетических волокон. Предполагается, что в 1990 г. доля потребления метанола для производства формальдегида за счет новых направлений использования метанола снизится до 37%, хотя объем потребления метанола при этом будет непрерывно расти.

В последние годы интерес к метанолу резко возрос. Во-первых, как уже было отмечено, метанол может быть использован в качестве компонента моторных топлив и в качестве полупродукта для производства синтетического бензина или высокооктановых добавок к моторным топливам — метил-*трет*-бутилового и метил-*трет*-пентилового эфиров [181]. Во-вторых, поскольку метанол получается из любого углеводородного сырья, расширение областей применения его в перспективе может быть обеспечено такой мощной сырьевой базой, как уголь [182], природные карбонаты или даже возобновляемым растительным сырьем, а также промышленными или сельскохозяйственными отходами.

Наиболее важным новым направлением использования метанола является добавление его в качестве высокооктанового компонента к моторным топливам, и, по данным [181], только по Западной Европе предполагается рост потребности в метаноле

для этих целей до 18 млн. т к 1990 г. Ведутся также исследования по синтезу органических соединений на базе метанола, по использованию метанола для получения белково-витаминных концентратов, синтетического бензина и др. [183]. Ниже рассматриваются основные из уже осуществляемых и перспективных новых направлений использования метанола.

Метанол — добавка к моторным топливам

В начале XX в. внимание исследователей привлекло использование спиртов в качестве высокооктановых добавок к моторным топливам. Это было обусловлено необходимостью обеспечения потребности в моторном топливе интенсивно развивающегося автомобилестроения. В годы первой мировой войны в Германии в качестве добавок к моторным топливам использовали метанол и бензол. После первой мировой войны в разных странах в силу экономических и политических причин исследования по использованию спиртовых добавок к топливу были продолжены. Это были страны, которые не располагали достаточными собственными ресурсами нефти, но где можно было сравнительно дешево производить этанол.

В настоящее время в связи с диспропорцией соотношения потребления и производства естественного углеводородного сырья и ограниченными его запасами вновь получили развитие исследования по применению метанола в качестве высокооктанового компонента моторных топлив. Во многих странах изучаются вопросы использования метанола (15—20%) в качестве добавок к бензинам, как топлива для судовых двигателей (85—100%) и сырья для получения синтетического бензина.

По оценкам, приведенным в работе [181], при использовании метанола в качестве добавок к бензинам потребуется дополнительная выработка метанола (млн. т):

Показатели	Западная Европа		ФРГ	
	1979 г.	1990 г.	1979 г.	1990 г.
Потребность в бензине	99	120	22,7	27,1
Потребность в метаноле при добавлении 3% (масс.) метанола	3	3,6	0,73	0,88
при добавлении 15% (масс.) метанола	15	18	3,82	4,61

В ПНР с 1975 по 1976 г. проведены испытания бензино-метанольных смесей на автомобильном транспорте. «Зимняя» смесь содержала (в % масс.) 82% бензина, 15 % метанола, 3% 2-метилпропанола-1, а «летняя» — 80% бензина и 20% метанола. Показано, что при использовании таких смесей мощность двигателя повышается на 8%, содержание оксида углерода в выхлопных газах снижается на 65% и коррозии деталей двигателя не обнаружено [184].

В США разработана рецептура высокооктанового топлива (без добавки тетраэтилсвинца), содержащая 85—96% (масс.) бензина и 4—15% (масс.) смеси спиртов, в том числе 40—60% 2-метилпропанола-1, 20—30% 1-метилэтанола-1 и 20—30% метанола. Добавление смеси спиртов в указанных концентрациях повышает октановое число базового бензина от 90 до 125—129 пунктов [185]. В 1979 г. в США было произведено 336 тыс. т такого топлива, реализация которого осуществлялась на 200 заправочных станций.

В 1979 г. в Швеции были проведены испытания двух рецептур бензино-метанольных смесей на 300 автомобилях разных моделей [186]: 1) 18% (масс.) метанола, 2% (масс.) 2-метилпропанола-1 и 80% (масс.) бензина; 2) 15% (масс.) метанола и 85% (масс.) бензина.

В ФРГ с 1975 по 1977 г. фирма Volkswagen совместно с фирмами Shell и Vebe провели испытания моторного топлива, содержащего 15% (масс.) метанола и 85% (масс.) бензина. На основании положительных результатов испытаний было принято решение о производстве в 1980—1982 гг. дополнительно 3,5 млн. т в год метанола для добавок к моторному топливу. В качестве сырья для его производства предложен бурый уголь [187]. В 1981 г. правительство ФРГ приняло решение об использовании бензина М-15, содержащего 15% (масс.) метанола.

Правительство Новой Зеландии разработало проект использования смеси бензин — метанол, реализация которого позволит сократить ежегодный импорт нефти на 30 млн. долл. при полном освоении производства в 1986 г. Для производства метанола будет использоваться природный газ. За счет создания метанольных установок и использования метанола как компонента моторных топлив предполагается сэкономить 20% бензина [188].

Бразилия была вынуждена ввозить 80% жидкого топлива и тратить на его приобретение 30% своих валютных средств (в 1978 г. эти расходы составили 7,5 млрд. долл.) С 1975 г. в Бразилии начаты испытания бензино-спиртовых смесей на автотранспорте и уже в 1976 г. 15% автомобилей использовали смесь, содержащую 85% (масс.) бензина и 15% (масс.) спиртов (метанола, этанола).

Использование метанола в качестве компонента моторных топлив позволяет решить следующие актуальные проблемы:

1) снизить расход моторных топлив за счет вовлечения в ресурсы сырья ненефтяного происхождения;

2) повысить качество моторных топлив за счет высоких октановых чисел спиртов при одновременном снижении затрат в процессе переработки нефти в высокоароматизированные фракции бензинов и прекратить использование токсичного и загрязняющего окружающую среду тетраэтилсвинца;

3) снизить уровень токсичности выхлопных газов, особенно по оксидам углерода и азота, соединениям свинца и углеводородам.

Ниже приведены данные по детонационной стойкости спиртов [189]:

Спирты	Октановое число (н. м.)	Октановое число (м. м.)
Метанол	114,4	94,6
Этанол	111,4	94,0
1-Метилэтанол-1	118,0	101,9
2-Метилпропанол-1	110,7	90,1

Для карбюраторных двигателей без их реконструкции можно использовать до 30% (масс.) добавки метанола со стабилизаторами.

Однако бензино-метанольные смеси обладают существенным недостатком: они расслаиваются в присутствии небольших количеств воды уже при комнатной температуре и тогда непригодны для эксплуатации. Для повышения стабильности бензино-метанольных смесей используют спирты ($C_2—C_4$), сложные эфиры и карбоновые кислоты. Лучшими стабилизирующими свойствами, по данным зарубежных и отечественных разработок [166, 167], обладает 2-метилпропанол-1. Повышению стабильности бензино-метанольных смесей способствует повышение концентрации ароматических соединений в исходном бензине. При определенных условиях (высокоароматизированный бензин и мягкий климат) можно использовать смеси бензина с метанолом без стабилизирующих добавок. При использовании добавок метанола к бензину следует учитывать качество исходного бензина,

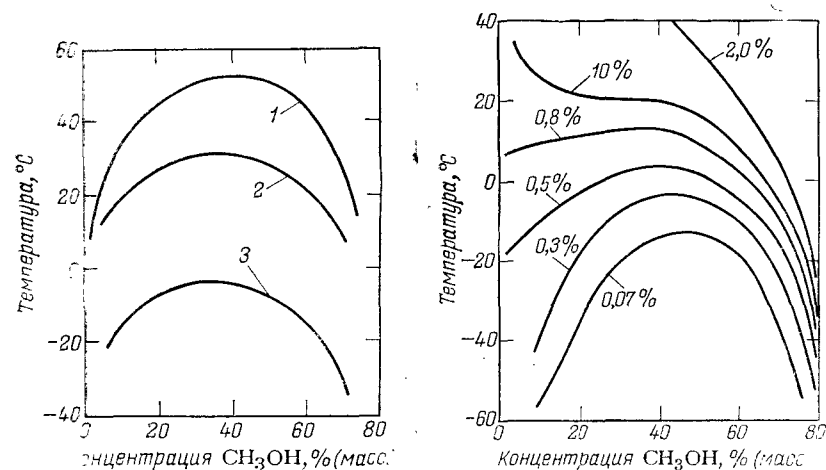


РИС. 6.13. Зависимость температуры расслаивания бензино-метанольных смесей от концентрации метанола и углеводородного состава базового бензина: 1 — бензин прямой перегонки; 2 — базовый бензин для получения бензина А-76; 3 — бензин каталитического риформинга жесткого режима.

РИС. 6.14. Зависимость температуры расслаивания бензино-метанольных смесей от концентрации метанола и воды при содержании 2-метилпропанола-1 9% (масс.). Цифры у кривых — концентрация воды, % (масс.).

климатические условия, способы хранения и транспортирования.

Авторами работы [167] исследованы условия фазовой стабильности бензино-метанольных смесей по температуре начала помутнения смесей известного состава. С увеличением содержания ароматических углеводородов в исходном базовом бензине стабильность бензино-метанольных смесей повышается (рис. 6.13). Зависимость температуры расслаивания бензино-метанольных смесей от концентрации метанола имеет экстремальный характер: максимальные температуры расслаивания (или минимальная стабильность) соответствуют концентрации метанола 35—40% (масс.).

Исследовано также влияние концентрации воды, стабилизаторов и метанола на стабильность бензино-метанольных смесей. При увеличении концентрации воды от 0,07 до 0,8% (масс.) зависимость температуры расслаивания от концентрации метанола проходит через максимум, а при концентрации воды более 1% (масс.) в области низких концентраций метанола (10—20% масс.) появляется перегиб (рис. 6.14). Причем, чем выше концентрация 2-метилпропанола-1 в бензино-метанольных смесях, тем при более высоком содержании воды наблюдается перегиб на кривых, описывающих зависимость расслаивания от концентрации метанола. Характерно, что при высоких концентрациях метанола (60—80% масс.) стабильность смесей незначительно зависит от концентрации воды, в то время как при низких концентрациях метанола это влияние проявляется резко.

В тройной системе бензин — метанол — 2-метилпропанол-1 бензин и метанол смешиваются во всех соотношениях при концентрациях 2-метилпропанола-1 не ниже 3% (масс.) — при 15 °С, 6% (масс.) — при 0 °С, 9% (масс.) — при минус 15 °С, 12,5% (масс.) — при минус 30 °С и 15,5% (масс.) — при минус 45 °С (рис. 6.15). Полученные данные были использованы при разработке рецептуры бензино-метанольной смеси с температурой помутнения не выше —45 °С (ТУ 6-03-32-1—81):

Компонент	Содержание, % (масс.)
Бензин А-72 (неэтилированный)	74,5—77,5
Метанол	14,5—15,5
2-Метилпропанол-1	5—10
Вода, не более	0,1

Испытания бензино-метанольных смесей в реальных условиях эксплуатации грузовых автомобилей в разное время года и в различных климатических поясах показали положительные результаты: снижаются расход бензина, уровень токсичности выхлопных газов и повышаются к.п.д. и мощность двигателя. Эксплуатационные свойства бензино-метанольных смесей, используемых в качестве моторного топлива, и результаты их испытаний приведены в работах [190—192].

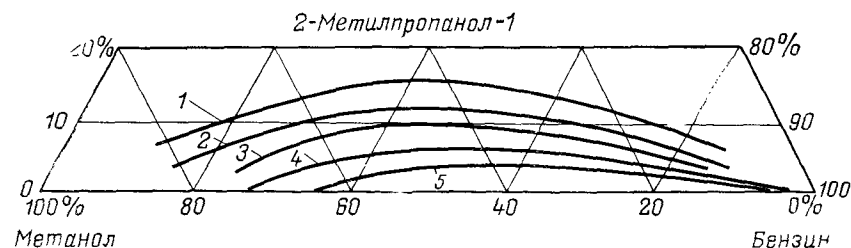


РИС. 6.15. Кривые фазовой стабильности в системе бензин — метанол — 2-метилпропанол-1 при разных температурах:
1 — минус 45 °С; 2 — минус 30 °С; 3 — минус 15 °С; 4 — 0 °С; 5 — 15 °С.

Помимо индивидуальной добавки к моторным топливам метанол может быть использован для получения метил-трет-бутилового и метил-трет-пентилового эфиров [183].

Таким образом, испытания бензино-метанольных смесей, проведенные в нашей стране и за рубежом, показали техническую возможность, экономическую и экологическую целесообразность использования метанола и 2-метилпропанола-1 в качестве высокооктановых добавок к моторным топливам.

Для экономии нефтехимического сырья представляет интерес процесс получения этанола методом гомологизации метанола. Процесс проводится при температуре 150—300 °С, давлении 4,9—78,4 МПа в присутствии катализаторов [183]. Из этанола методом гидратации синтезируют этилен, получаемый в настоящее время из продуктов нефтепереработки. Таким образом, в перспективе возможно получение олефинов, в частности, этилена из угля по схеме: уголь → синтез-газ → метанол → этанол → этилен.

Синтез протеина из метанола

Синтетический протеин — белково-витаминный концентрат (БВК) — позволяет компенсировать недостаток белка, необходимый для питания человека и животных. БВК могут быть синтезированы из нефтяного и газового сырья с использованием одноклеточных микроорганизмов — дрожжевых грибов, бактерий и водорослей.

В первых работах, проведенных во Франции, для получения БВК использовали газойлевые фракции и, в частности, дизельные топлива. Но в дальнейшем было показано, что целесообразнее использовать для этого *n*-парафины, метанол или этанол. При производстве БВК из *n*-парафинов и алифатических спиртов используют ферментативные процессы. Указанное сырье отличается дешевизной, достаточными запасами и стабильностью качества. Преимущество парафинов (природного газа) — невысокая стоимость, однако его применение имеет такой недостаток, как возможное образование взрывоопасных смесей с возду-

хом при производстве БВК. Помимо этого, применение природного газа приводит к образованию больших количеств низкопотенциального тепла и повышенным энергетическим затратам.

При синтезе БВК на основе газойлевых фракций удается использовать менее 10% сырья, что вызывает необходимость производства БВК вблизи нефтеперерабатывающих заводов, и возникает сложная проблема отделения канцерогенных ароматических соединений. По этим причинам важной и приобретающей все большее значение проблемой является применение метанола для производства БВК. Метанол в сравнении с другими источниками сырья легко отделяется от готового продукта, растворяется в воде в любых соотношениях. Расход метанола составляет 2,0—2,5 т на 1 т БВК.

Этанол сохраняет все преимущества метанола и, кроме того, нетоксичен. В промышленности преобладающее количество этанола получают каталитической гидратацией этилена. Для производства 1 т БВК расходуется 1,6 т этанола, для чего необходимо использовать 1 т этилена [193]. Недостаток использования этанола — ограниченность сырьевых ресурсов — нефти и продуктов ее переработки.

Для промышленного производства БВК необходимы быстрорастущие микроорганизмы. Бактерии позволяют синтезировать биомассу с высоким содержанием белков и более благоприятным составом аминокислот.

Процессы получения белковой массы из *n*-парафинов и метанола сходны между собой по технологии. Они различаются только применяемым штаммом микроорганизма, природой фермента, методом выделения биомассы и энергетическим балансом [193]. В последние годы большое внимание уделяется разработке процессов получения БВК на базе метанола.

В 1973 г. фирма Mitsubishi gas Chemical (Япония) освоила опытную установку мощностью 5000 т БВК в год [194]. В ФРГ завершена правительственная программа исследований по промышленному производству БВК из метанола стоимостью 42 млн. марок и в настоящее время на опытно-промышленной установке фирмы Höchst AG получают до 400 т сырого продукта в год [195].

Ведущее место в мире по производству БВК занимает фирма ICI (Англия), которая с 1968 г. исследует микробиологический синтез протейна из метанола. В настоящее время эта фирма выпускает товарный продукт под маркой «Прутин», содержащий более 70% белка с хорошим соотношением основных аминокислот; получено разрешение многих европейских стран на продажу и потребление данного продукта. В 1981 г. фирма сдала в эксплуатацию первую крупномасштабную установку по производству БВК номинальной мощностью 70000 т в год, и в этом же году предусматривалось выпустить 5000 т продукта [196].

Подобные разработки ведутся в США, Японии, ГДР и других странах. По данным [197], ориентировочная калькуляция за-

трат при производстве БВК из метанола мощностью 100 тыс. т в год при капитальных вложениях 48 млн. долл. составляет (в долл./т):

Сырье (расход метанола 2 т/т, цена 100 долл./т)	200
Химикаты	40
Заработная плата	34
Энергетические затраты	40
Составляющая, зависящая от объема капитальных вложений	158
Всего	472

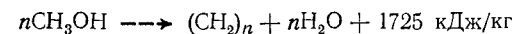
Согласно долгосрочным прогнозам в 90-х годах ожидается резкое увеличение объема производства БВК на базе метанола.

Использование метанола для топливно-энергетических цепей

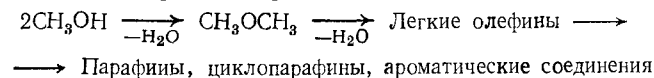
В настоящее время активно ведутся разработки по использованию природного газа, угля, лигнина, сланцев, промышленных и сельскохозяйственных отходов для получения синтетического моторного топлива и заменителя природного газа. Технология производства газообразного топлива и синтез-газа из угля за рубежом уже разработана в промышленном масштабе, а синтез жидких моторных топлив еще находится в стадии исследований, опытно-промышленных испытаний и предпроектных проработок.

Фирмой Sasol (ЮАР) освоено промышленное крупнотоннажное производство моторных топлив из угля по схеме: газификация угля → синтез-газ → синтез моторных топлив методом Фишера — Тропша [232]. Фирмой Mobil (США) разработан процесс получения синтетического бензина из метанола на цеолитосодержащих катализаторах [198, 199]. Доступность исходного сырья, а также практически неограниченные его запасы делают метанол перспективным полупродуктом для получения синтетических моторных топлив.

В общем виде конверсию метанола в углеводороды можно представить следующей схемой:



Считается, что процесс протекает в несколько стадий:



Первая стадия — обратимая, протекает быстро и близка к равновесию [199, 200]. Дегидратация диметилового эфира приводит к образованию низших олефинов, в частности этилена.

Относительно механизма конверсии метанола в углеводороды существует несколько концепций: дегидратация метанола в углеводороды через промежуточно образующиеся карбены [200], че-

рез промежуточно образовавшиеся этилен и карбониевый ион [199], по радикальному механизму [201].

В качестве катализаторов превращения метанола используются высококремнистые синтетические цеолиты, в основном, со структурой типа ZSM, имеющие отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 12-100$ и выше.

Катализаторы ZSM синтезируют с применением алкиламмонийных оснований, активация их проводится при температурах 520—540 °С [202]. В процессе длительной работы цеолитсодержащие катализаторы снижают свою активность вследствие закоксовывания, регенерация цеолитов проводится в токе воздуха при 315—650 °С в течение 1—30 ч [202, 203].

В качестве катализаторов применяются цеолиты, модифицированные ионами K, Pb, Ca, Cs, Ag, Au, Cr, Ni, Rh [204], оксидами Ce, La, Pr, Nd, Sm, Cd и других редкоземельных элементов [205], элементами IIб (Zn) и VIII (Pd) групп периодической системы, а также Mg, оксидами Ti, Zr, соединениями бора и фосфора. Кроме цеолитов типа ZSM для конверсии метанола в углеводороды могут применяться и другие высококремнеземистые цеолиты (фожазит или морденит) [206], а также нецеолитные гетерополикатализаторы, например $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ и $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ [201].

Параллельно с фирмой Mobil разработку процесса получения бензина из метанола на цеолитсодержащих катализаторах ведет фирма ФРГ [207, 208]. В этом же направлении развиваются исследования в ПНР [209].

Процесс Mobil может быть реализован как в реакторе со стационарным, так и с псевдооживленным слоем катализатора [210]. Ввиду высокой экзотермичности превращения метанола в бензин в реакторе со стационарным слоем катализатора процесс проводят в две стадии: на первой метанол дегидратируется до равновесной смеси, содержащей диметиловый эфир, метанол и воду, которые на второй стадии превращаются в углеводороды.

Схема опытно-промышленной установки получения синтетического бензина в реакторе со стационарным слоем катализатора мощностью по сырью 13 т/сут метанола-сырца представлена на рис. 6.16 [211]. Производство синтетического бензина из метанола состоит из следующих основных стадий: дегидратация метанола до диметилового эфира, синтез бензина-сырца, разделение полученных продуктов на газообразные, жидкие углеводороды и водный слой, стабилизация бензина-сырца, алкилирование изобутана олефинами, газофракционирование, смешение стабилизированного синтетического бензина с алкилатом.

С 1977 г. в США действует опытно-промышленная установка производительностью 40 л/сут бензина [212]. В 1980 г. в разных странах эксплуатировалось более 20 установок по получению бензина из метанола, крупнейшая из создаваемых установок имеет мощность по метанолу 8000 м³/сут [213].

Фирмами Mobil (США) и URBK/Uhde (ФРГ) создается опытная установка по получению синтетического бензина из метанола по заказу фирмы Uhde Union Kraftstoff [213, 214].

Фирма Badger (США) проектирует для Министерства энергетики США крупную установку для переработки угля в бен-

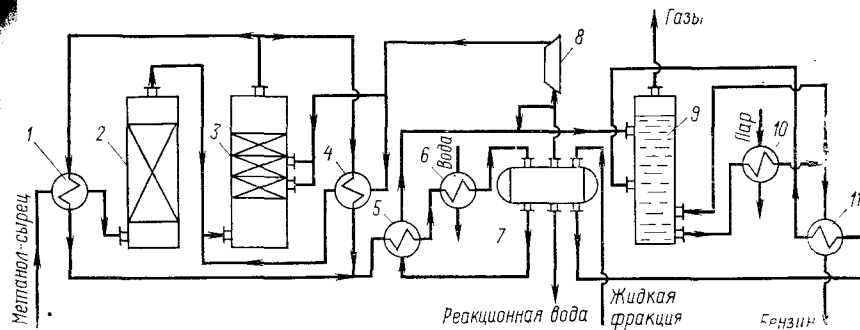


РИС. 6.16. Схема установки производства бензина из метанола [221]:

1 — испаритель метанола; 2, 3 — реакторы; 4, 5, 10 — теплообменники; 6, 11 — холодильники-конденсаторы; 7 — сепаратор; 8 — циркуляционный компрессор; 9 — колонна.

зин через стадию образования метанола по технологии Mobil. Срок проектных и строительных работ — 9 лет, мощность установки ≈ 20 тыс. т/сут бензина. В качестве побочных продуктов предполагается получение из 6,3 тыс. т угля $\approx 1,5$ тыс. м³/сут сжиженного пропана, $\approx 2,3$ тыс. м³/сут сжиженного бутана и 660 т серы [215, 216].

Разрабатываются два демонстрационных завода по газификации угля и производству синтетического бензина из метанола в США [213]. По заказу фирмы В. R. Grace (США) при участии фирмы Energi Trans Corporation (США) по процессу «Koppers» (ФРГ) проектируется крупное производство бензина — 5000 т метанола в сутки (стоимость установки 500 млн. долл.) [217].

Крупнейший проект по производству бензина из метанола, получаемого из природного газа, намечен в Нью-Плимуте (Новая Зеландия), где к 1985 г. должен быть построен завод по производству 530 тыс. т в год синтетического бензина из метанола. Реализация проекта потребует капитальных вложений в размере 900 млн. долл. [213].

В нашей стране проводятся исследования и разработка цеолитсодержащих катализаторов конверсии метанола в синтетический бензин [218—220, 236].

Процесс «Mobil» обладает рядом преимуществ по сравнению с технологией «Sasol», применяемой в настоящее время в ЮАР для получения синтетических топлив из угля, а именно: выше селективность процесса и к.п.д. (по высшей теплоте сгорания), на 35—40% выше выход бензина и его октановое число — 90 против 40—45. В обоих методах газификация угля осуществляется на 9 стадиях, и для завершения синтеза бензина в процессе «Mobil» требуется еще 9 стадий, а в процессе «Sasol» — 18.

Сравнительная оценка технико-экономических показателей процессов «Mobil» и «Sasol» приведена ниже [221]:

Показатели	Процесс «Mobil»	Процесс «Sasol»
Сырье		
уголь, тыс. т/сут	24,8	25,2
вода, м ³ /мин	23,8	24,9
Продукты		
бензин, тыс. м ³ /сут	3,5	2,2
легкие газы, млн. м ³ /сут	4,2	4,9
сжиженные газы C ₃ , м ³ /сут	247	176
бутаны, м ³ /сут	251	23
дизельное топливо, м ³ /сут	—	367
мазут, м ³ /сут	—	99
спирты, т/сут	—	232
Итого в пересчете на эквивалентное количество мазута, тыс. м³/сут	7,2	7,1
уголь (мелочь), тыс. т/сут	1,2	0,0
аммиак, т/сут	93,4	93,4
сеера, т/сут	55,3	55,3
Электроэнергия, кВт	5,31	3,31
К.п.д. (по высшей теплоте сгорания), %	62	58
Капитальные затраты на оборудование, млн. долл.	1732	1887
основное	762	826
вспомогательное	644	713
прочее	326	348

В работе [222] приведены энергетические к.п.д. и расходы энергии в ряде процессов получения синтетического бензина:

Процесс	К.п.д., %	Расход энергии, кДж/т
Уголь→Синтетический бензин (прямая гидрогенизация)	56	79,5
Уголь→Газификация→Бензин	40	113
Уголь→Газификация→Метанол→Бензин (метод «Mobil»)	45	100,5

Следует отметить, однако, что сравнения не совсем справедливы, поскольку в них сопоставляется действующее предприятие «Sasol» с проектами, в которых либо весь процесс (гидрогенизация угля), либо его часть (дегидратация метанола) рассчитаны по данным, полученным на лабораторных и опытных установках. Процесс получения бензина из метанола более обоснован в сравнении с прямой гидрогенизацией угля, поскольку в первом случае две первые стадии — газификация угля и синтез метанола — освоены в крупном промышленном масштабе, а третья отработана на опытно-промышленных установках.

Таким образом, перспективность использования метанола для производства компонентов моторных топлив и синтетического бензина обусловлена, прежде всего, возможностью получения метанола из любого углеродсодержащего сырья, а также достаточными запасами его. С другой стороны, выбор метанола для топливно-энергетических целей связан с ограниченными запасами

ми естественного углеводородного сырья, диспропорцией между соотношениями в уровне добычи и его запасах. По оценкам разных авторов, цены на естественное сырье меняются так: нефть > природный газ > уголь, а запасы их имеют противоположную последовательность.

Синтез формальдегида из метанола-сырца

Производство формальдегида основано на процессах окисления и дегидрогенизации метанола-ректификата в присутствии гетерогенных катализаторов (пемзосеребряных или оксидных — железомолибденовых, ванадиевых). Преобладающее количество формальдегида в стране вырабатывается по технологии, использующей пемзосеребряный катализатор. При переработке метанола в формальдегид особенно регламентируется содержание в исходном сырье соединений железа, хлора и серы, являющихся ядами для катализатора. От 15 до 20% себестоимости метанола-ректификата составляют затраты на очистку (ректификацию) метанола-сырца от нежелательных примесей — карбонильных соединений железа, альдегидов, кетонов, эфиринов, эфиров и др. Поэтому выбор рационального метода очистки метанола-сырца от контактных ядов способствует повышению технико-экономических показателей производства формальдегида.

Известны различные методы очистки метанола-сырца. Из наиболее ранних и простых — обработка щелочью [223] или окислителями [224]. В патенте ФРГ [225] описан метод очистки, заключающийся в следующем. Метанол-сырец смешивают с воздухом, испаряют и затем от образовавшегося при охлаждении конденсата отводят часть потока, содержание нежелательных примесей в котором меньше по сравнению с их содержанием в исходном метаноле-сырце. Метанол-сырец может быть очищен с помощью ионообменных смол, предварительно обработанных глицерином и солями металлов [226]. Для удаления карбонильных соединений железа метанол-сырец подвергают ректификации, отбирая фракцию при температуре ниже температуры кипения метанола [227].

По ряду технологических и экономических соображений указанные способы не обеспечивают необходимого качества метанола и, следовательно, не могут быть реализованы для получения формальдегида непосредственно из метанола-сырца.

В работе [228] исследованы физические и химические способы очистки промышленного метанола-сырца. Установлено, что при физической очистке («отдувке») из метанола-сырца эффективно (на 95—99%) удаляются легкокипящие компоненты и качество метанола несколько улучшается. Химическая очистка в значительной степени разрушает соединения железа и повышает качество метанола-сырца. Исходя из достоинств и недостатков исследованных методов предложен способ, совмещающий физическую очистку на первой стадии и химическую — на

второй [228]. В дальнейшем были продолжены исследования более эффективных способов очистки метанола-сырца. Разработан каталитический способ очистки промышленных образцов метанола-сырца [229]. По аналогии с подготовкой ранее использованного для производства формальдегида метанола-ректификата метанол-сырец смешивали с конденсатом (25—30% масс. воды в смеси), и очистку проводили в парогазовой фазе при соотношении $O_2 : CH_3OH = 0,3—1,0$. Одновременно с очисткой метанола от соединений железа повышается его качество. Ниже приведены результаты очистки метанола-сырца, содержащего 5 мг/л соединений железа, с исходной перманганатной пробой 1,5 мин (процесс проводили при атмосферном давлении и объемной скорости газа $15 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$):

Температура, °С	100	150	200
Степень очистки, %	99,5	99,6	99,5
Перманганатная проба, мин	30	25	20

Степень очистки метанола-сырца от соединений железа зависит от качества исходного сырья и с повышением температуры меняется незначительно. Очищенный метанол-сырец по содержанию железа соответствует требованиям ГОСТ 2222—78 на метанол-ректификат. Снижение перманганатной пробы при повышении температуры обусловлено частичным окислением метанола до побочных органических продуктов, оксидов углерода и водорода. При каталитической очистке метанола-сырца при 300 °С в очищенном продукте обнаружены примеси новых соединений: диметиламин, пропаналь, метилацетат, ацетон и бутаналь, наличие которых ухудшает качество метанола-сырца.

На основании выполненных исследований разработана технологическая схема переработки (рис. 6.17) метанола-сырца непосредственно в формальдегид [230].

Метанол-сырец подается в десорбер 2 для удаления легкокипящих компонентов (отдувку) и частично соединений железа. На отдувку подают продувочный газ из производства метанола; давление продувочных газов на входе в десорбер 0,2 МПа, температура 25—30 °С, расход газа 0,3 м³/кг. Для уменьшения потерь метанола с продувочными газами предусмотрена отмывка метанола конденсатом в колонне 3. Конденсат подается на верх колонны 3 из сборника 4. Для концентрирования раствора метанола предусматривается его циркуляция. Вода, содержащая 10—15% (масс.) CH_3OH , используется в производстве метанола на стадии предварительной ректификации.

Продувочные газы после колонны 3 сжигаются в котле-утилизаторе 5. Метанол, очищенный от легкокипящих компонентов, смешивается с конденсатом или «метанольной» водой после колонны 3 в соотношении (2,3—3,0) : 1 и далее этот раствор направляется в испаритель 9. Здесь раствор смешивается с воздухом и паровоздушная смесь нагревается от температуры 80 °С до 100 °С в паропрегретеле 10 и до 130—150 °С в теплообмен-

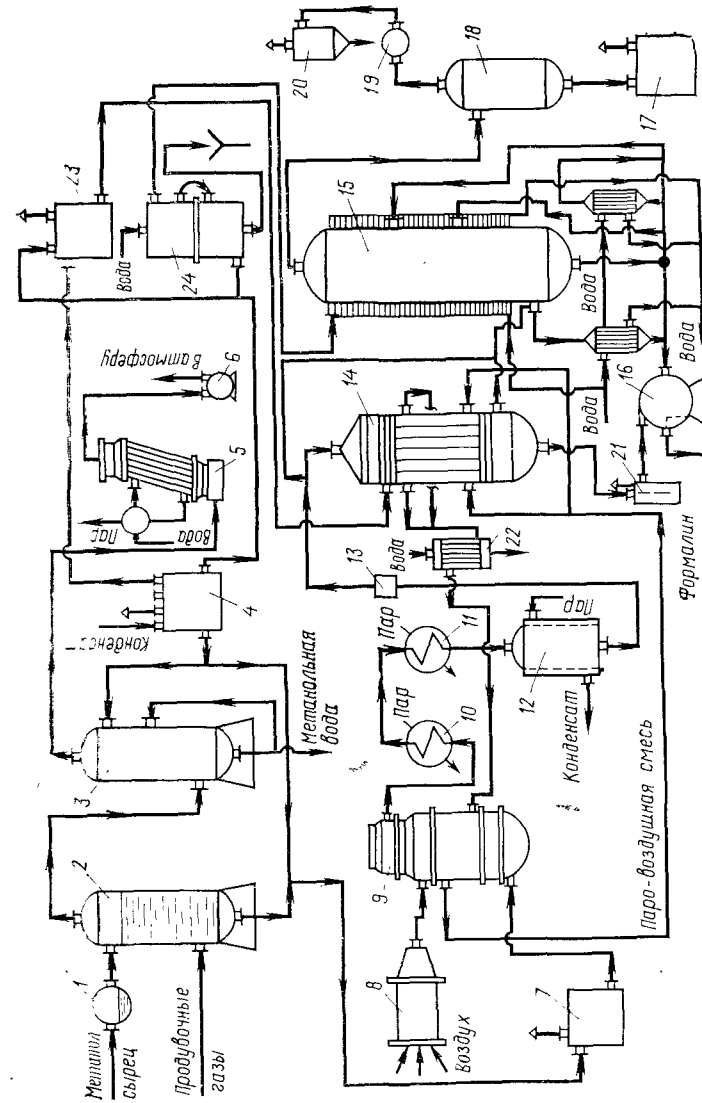


РИС. 6.17. Схема переработки метанола-сырца в формальдегид:

1, 4, 7, 16, 17, 23 — емкости; 2 — десорбер; 3 — промывная колонна; 5 — котел-утилизатор; 6 — котел-утилизатор; 8 — фильтр; 9 — испаритель; 10 — паропрегретель; 11 — теплообменник; 12 — конденсатор; 13 — теплообменник; 14 — реактор; 15 — абсорбционная колонна; 22, 24 — холодильники; 18 — ресивер; 19 — вакуум-насос; 20 — вакуум-насос; 21 — гидравлический затвор.

нике 11. Затем в контактной колонне 12 метанола-воздушная смесь очищается от соединений железа и используется в дальнейшем в производстве формальдегида.

Капитальные вложения в стадию очистки сравнительно невелики, а затраты на очистку метанола от контактных ядов значительно ниже затрат на его ректификацию. Поэтому применение метанола-сырца вместо метанола-ректификата при получении формальдегида приносит значительный экономический эффект [230].

В 1978—1979 гг. впервые в нашей стране были проведены промышленные испытания процесса получения формальдегида из метанола-сырца. В отличие от приведенной схемы в промышленных условиях вместо физической очистки метанола-сырца осуществляли очистку на форконтакте [229]. Это объясняется следующим. Легкокипящие компоненты, выделенные из метанола-сырца при физической очистке, состоят преимущественно из диметилового эфира (90—95% масс.). Установлено [231], что диметиловый эфир легко конвертируется в формальдегид на пемзосеребряном катализаторе, а присутствие эфира в метанола-воздушной смеси способствует снижению температуры процесса. Поэтому с целью полезного использования компонентов метанола-сырца (3—4% масс. в нем — диметиловый эфир) физическую очистку при промышленных испытаниях не проводили.

Параметры работы агрегатов при использовании метанола-ректификата и метанола-сырца приведены ниже:

Показатели	Метанол-ректификат	Метанол-сырец
Нагрузка		
по метанолу, кг/ч	1800—2000	2200—2500
по воздуху, м ³ /ч	1800—1900	1900—2000
Температура, °С		
в зоне форконтакта	190—200	190—200
в зоне пемзосеребряного катализатора	650—680	640—660
Перепад давления на форконтакте, кПа	1,47—1,96	1,47—1,96

Промышленными испытаниями подтверждено [228], что при использовании метанола-сырца (с диметиловым эфиром) температура в зоне пемзосеребряного катализатора снижается. Качество водно-метанольной смеси при работе на метаноле-сырце после форконтакта повышается как по показателю перманганатной пробы, так и по содержанию железа. Степень очистки водно-метанольной смеси в зависимости от технологических условий составляла 60—90%. Состав парогазовой фазы до и после форконтакта практически одинаков, что свидетельствует об инертности форконтакта к процессам окисления метанола при данных условиях (190—200 °С).

При получении формальдегида из метанола-ректификата диметиловый эфир после колонны обезэфирирования сжигается, в случае же использования метанола-сырца диметиловый эфир полезно используется в качестве дополнительного сырья, что

повышает технико-экономические показатели процесса. Качество конечного продукта переработки формальдегида — карбамино-формальдегидной смолы — не изменилось по сравнению с работой на метаноле-ректификате. Промышленные испытания процесса показали его практическую целесообразность и технико-экономические преимущества.

Таким образом, разработанная технология получения формальдегида непосредственно из метанола-сырца позволяет, не меняя принципиальной схемы процесса при работе на метаноле-ректификате, полезно использовать побочные продукты, содержащиеся в метаноле-сырце (диметиловый эфир, вода), снизить расход пара на стадии ректификации и повысить технико-экономические показатели процесса без снижения качества конечного продукта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ермакова И. П. — Хим. пром. за рубежом, 1979, № 7, с. 11—40.
2. Кобаяси Кимико — Петротэкку, 1980, т. 3, № 12, с. 1133—1140.
3. Labine R. A. — Chem. Eng., 1959, vol. 66, № 14, p. 112—115.
4. Young K. — Tekn. kem. aikakanslehti, 1964, vol. 21, № 9—10, p. 371—373.
5. Крапчин И. П. и др. — Химия твердого топлива, 1979, № 1, с. 137—142.
6. Butler P. — Engineer (London), 1960, vol. 250, № 6477, p. 11.
7. Changelian G. P. — Chem. Econ. Eng. Rev., 1979, vol. 11, № 7, p. 11—14.
8. Караваев М. М., Мастеров А. П. Производство метанола. М., Химия, 1973, 160 с.
9. Селицкий А. П. — Канд. дис., М., ГИАП, 1981.
10. Справочник азотчика/Под ред. Е. Я. Мельникова. М., Химия, 1967, Т. 1, 491 с.
11. Производство технологического газа для синтеза аммиака и метанола из углеводородных газов/Под ред. А. Г. Лейбуш. М., Химия, 1971. 286 с.
12. Гуцин А. Д., Семенов В. П. Каталитическая конверсия природного газа. М., Химия, 1970. 112 с.
13. Ваак Э. Г., Семенов В. П. Каталитическая конверсия углеводородов в трубчатых печах. М., Химия, 1973. 192 с.
14. Алейнова Л. Н. и др. — Хим. пром., 1965, № 4, с. 241—245.
15. Рябцев И. И., Волков А. Е. Производство газа из жидких топлив для синтеза аммиака и спиртов. М., Химия, 1968. 207 с.
16. А. с. 231702, 1968 г. (СССР).
17. Michels L. D. etc. — Physika, 1966, № 3, p. 7—97.
18. Рустамбекова Ф. — В кн.: Новое в технике и технологии нефтехимической промышленности. Баку, 1960. Вып. 1. 157 с.
19. Пат. 2764555, 1956 г. (США).
20. Rogerson P. L. — Chem. Eng., 1973, vol. 80, № 19, p. 112—113.
21. Fauser G. — Chim. efn. Ind., 1960, vol. 42, № 2, p. 150—159.
22. Chem. Eng. News, 1969, vol. 47, № 14, p. 42—43.
23. The Methanol, Petrol. Ref., 1961, vol. 40, № 11, p. 264—266.
24. Пат. 1231387, 1970 г. (ФРГ).
25. Пат. 112248, 1975 г. (ГДР).
26. Пат. 129404, 1978 г. (ГДР).
27. Dürrfeld R., Tölle R., Ruprecht R. — Chem. Industr., 1982, Bd. 105, № 5, S. 312—314.
28. Coover H. W., Hart R. C. — Chem. Eng. Progr., 1982, vol. 78, № 4, p. 72—75.
29. Михайлова С. А. Канд. дис., М., ГИАП, 1966.
30. Кузнецов В. Д. и др. — ТОХТ, 1977, т. 11, № 6, с. 866—871.

31. *Thomas W. I., Portasky S.* — *Industr. Eng. Chem.*, 1958, vol. 50, № 6, p. 967—970.
32. *Введенский А. А.* Термодинамические расчеты нефтехимических процессов. Л., Гостоптехиздат, 1960. 576 с.
33. *Казарновский Я. С. и др.* — *Тр. ГИАП*, 1979, вып. 53, с. 42—53.
34. *Воронкова Н. С. и др.* — Там же, с. 61—76.
35. *Карапетьянц М. Х.* Химическая термодинамика. М.-Л., Госхимиздат, 1953. 611 с.
36. *Леонов В. Е., Караваев М. М., Атрощенко В. И.* — *Хим. технол. (Харьков)*, 1971, вып. 22, с. 68—73.
37. *Попов И. Г. и др.* — *Укр. хим. ж.*, 1975, т. 12, № 10, с. 1033—1038.
38. *Караваев М. М. и др.* — *Хим. пром.*, 1976, № 6, с. 17—19.
39. *Долгов Б. Н.* Катализ в органической химии. 2-е изд. Л., Госхимиздат, 1959. 807 с.
40. *Власенко В. М.* — *Сб. Хим. технол. (Киев)*, 1975, № 3, с. 12—19.
41. Катализаторы в азотной промышленности/Под ред. В. И. Атрощенко. Харьков, Вища школа, 1977. 142 с.
42. *Бондарь П. Г. и др.* — *Хим. пром.*, 1979, № 2, с. 16—18.
43. *Дзисько В. А. и др.* Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск, Наука, 1978. 384 с.
44. *Горошко О. Н. и др.* — *ЖФХ*, 1971, т. 45, № 1, с. 198—199.
45. А. с. 405572, 1973 г. (СССР).
46. А. с. 129196, 1960 г. (СССР).
47. А. с. 295577, 1971 г. (СССР).
48. А. с. 264355, 1970 г. (СССР).
49. *Мальчевский А. И.* Канд. дис., Харьков, ХПИ, 1972.
50. Пат. 129404, 1977 г. (ГДР).
51. *Kotowski W.* — *Chemische Techn.*, 1963, Bd. 15, № 4, p. 204—205.
52. *Леонов В. Е. и др.* — *Хим. пром. за рубежом*, 1976, № 5, с. 33—40.
53. Пат. 1159035, 1969 г. (Англия).
54. *Kuriec S., Wiwiol E., Gagola E.* — *Przem. chem.*, 1980, vol. 59, № 2, p. 80—83.
55. А. с. 215205, 1969 г. (СССР).
56. *Караваев М. М. и др.* — *Хим. пром.*, 1976, № 2, с. 99—100.
57. *Попов И. Г. и др.* — *Хим. пром.*, 1981, № 1, с. 14—16.
58. *Попов И. Г.* — *Азотн. пром.*, 1979, № 5, с. 36—39.
59. *Киперман С. Л.* Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М., Наука, 1964. 606 с.
60. Кинетика гетерогенно-каталитических процессов под давлением/Под ред. В. И. Атрощенко. Харьков, Вища школа, 1974. 168 с.
61. *Natta G.* — *Catalysis*, 1955, vol. 3, p. 349—411.
62. *Чередниченко В. М., Темкин М. И.* — *ЖФХ*, 1957, т. 31, с. 1072—1089.
63. *Uchida H., Ogino J.* — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1958, vol. 31, p. 45—50.
64. *Pasquon J.* — *Chim. e. industr.* 1960, vol. 42, № 4, p. 352—356.
65. *Померанцев В. М. и др.* — *ЖПХ*, 1963, т. 36, с. 754—764.
66. *Андреевич П. П.* Канд. дис. М., ГИАП, 1966.
67. *Атрощенко В. И. и др.* — *Кинетика и катализ*, 1971, т. 12, № 1, с. 160—164.
68. *Tsuchiya S., Shiba T.* — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1965, vol. 38, № 10, p. 1726—1729.
69. *Blasiak E., Kotowsky W.* — *Chem. stosow.*, 1966, vol. 10, № 1, p. 35—56.
70. *Леонов В. Е. и др.* — *Кинетика и катализ*, 1973, т. 14, № 4, с. 970—975.
71. *Krause A.* — *Bull. Akad. polon. sci.*, 1960, vol. 8, № 4, p. 203—205.
72. *Гайдей Т. П. и др.* — *Сб. Катализ и катализаторы (Киев)*, 1970, № 6, с. 120—125.
73. *Лунев Н. К., Русов М. Т.* — *Кинетика и катализ*, 1969, т. 10, № 5, с. 1052—1056.
74. *Попов И. Г.* Канд. дис. М., ГИАП, 1971.
75. *Семенова Л. В. и др.* — *Тр. ГИАП*, 1977, вып. 44, с. 110—120.
76. *Карпов А. З.* — *Пром. орг. хим.*, 1939, т. 6, № 10, с. 574—577.
77. *Jpratieff V. N., Monrol G. S.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1945, vol. 67, № 12, p. 2168—2171.
78. *Kume T., Abe S., Tanioka K.* — *J. Chem. Soc. Jap.*, 1959, vol. 62, № 7, p. 939—942.
79. *Розенфельд М. Г., Русов М. Т.* — *Сб. Катализ и катализаторы (Киев)*, 1972, № 9, с. 59—65.
80. *Каган Ю. Б. и др.* — *ДАН СССР*, 1975, т. 221, № 5, с. 1093—1095.
81. *Каган Ю. Б. и др.* — *Кинетика и катализ*, 1975, т. 16, № 3, с. 809—810.
82. *Розовский А. Я. и др.* — *Кинетика и катализ*, 1976, т. 17, № 5, с. 1314—1320.
83. *Розовский А. Я.* — *Хим. пром.*, 1980, № 11, с. 652—654.
84. *Blasiak E., Kotowski W.* — *Przem. chem.*, 1964, vol. 43, № 12, p. 657—660.
85. *Herman R. G., Klier K., Summons G. W. e. a.* — *J. Catal.*, 1979, vol. 56, № 3, p. 407—429.
86. *Леонов В. Е. и др.* — *Сб. Хим. технол. (Харьков)*, 1971, № 20, с. 3—9.
87. *Леонов В. Е. и др.* — *ЖПХ*, 1973, т. 46, № 4, с. 894—897.
88. *Лин Г. И.* Канд. дис. М., МГУ им. М. В. Ломоносова, 1976.
89. *Леонов В. Е., Караваев М. М.* — *Азотн. пром.*, 1970, № 3, с. 34—42.
90. *Островский В. Е., Дятлов А. А.* — *ДАН СССР*, 1982, т. 264, № 2, с. 363—367.
91. Пат. 2084979, 1982 г. (Великобритания).
92. *Власенко В. М. и др.* — *Хим. пром.*, 1964, № 8, с. 577—582.
93. *Караваев М. М., Леонов В. Е., Атрощенко В. И.* — *Сб. Хим. технол. (Киев)*, 1971, № 3, с. 27—29; *Кинетика и катализ*, 1971, т. 12, № 1, с. 160—164.
94. А. с. 232958, 1969 г. (СССР).
95. *Караваев М. М. и др.* — *Хим. пром.*, 1966, № 11, с. 829—831.
96. *Попов И. Г. и др.* — *Хим. пром.*, 1974, № 6, с. 420—421; № 9, с. 655—657; 1975, № 5, с. 339—340; 1976, № 11, с. 813—816.
97. *Kotowski W.* — *Przem. chem.*, 1962, vol. 41, № 10, p. 592—596; 1965, vol. 44, № 2, p. 66—71; № 10, p. 558—560.
98. *Chem. Industr.* 1978, № 8, S. 427—432.
99. *Kotowski W. C.* — *Chem. Prum.*, 1974, vol. 24, № 2, p. 74—78.
100. *Караваев М. М. и др.* — *Хим. пром. Украины*, 1968, № 1, с. 3—8.
101. *Борисова Л. Ф. и др.* — *Азот. пром.*, 1981, № 2, с. 8—12.
102. *Леонов В. Е. и др.* — В кн.: *Хим. пром.*, 1984, № 3, с.
103. *Beguin V. e. a.* — *React. Kinet. and Catal. Lett.*, 1980, vol. 14, № 1, p. 9—14.
104. *Вяткин Ю. Л., Леонов В. Е.* — В кн.: *Сб. материалов Всесоюзной школы-семинара по нестационарным процессам и методам исследования в гетерогенном катализе «Нестационарный катализ-1», отделение ИФХ АН СССР, М. (Черноголовка), 1979. 149 с.*
105. *Витнова Л. А.* Канд. дис. М., ИНХС АН СССР, 1981.
106. *Keller J. L.* — *Hydrocarb. Process.*, 1979, vol. 58, № 5, p. 127—138.
107. *Караваев М. М. и др.* — *Азотн. пром.*, 1965, № 4, с. 27—32.
108. *Хайтун А. Д., Бирман Н. С.* — *Азотн. пром.*, 1966, № 3, с. 23—51.
109. *Зубарев В. Н. и др.* Теплофизические свойства метилового спирта. М., Изд-во стандартов, 1973. 202 с.
110. *Краткая химическая энциклопедия. М., Советская энциклопедия, 1964. Т. 3. 1112 с.*
111. *Кей Дж., Лэби Т.* Таблицы физических и химических постоянных. Пер. с 12-го англ. изд./Под ред. К. П. Яковлева. М., Физматгиз, 1962. 247 с.
112. *Бретинайдер С.* Свойства газов и жидкостей. Инженерные методы расчета. Пер. с польск./Под ред. П. Г. Романкова. М.-Л., Химия, 1966. 535 с.
113. *Справочник химика. 2-е изд. М.-Л., Химия, 1964. Т. 3. 1005 с.*
114. *Караваев М. М. и др.* — *Азотн. пром.*, 1973, № 3, с. 18—22.
115. *Бахтукоева Г. Н. и др.* — *ЖПХ*, 1967, т. 40, № 3, с. 610—613.
116. *Жанталай В. А., Караваев М. М.* — *ЖПХ*, 1974, т. 47, № 2, с. 293—295.

117. Коган В. Б. и др. Равновесие между жидкостью и паром. Справочное пособие. М.-Л., Наука, 1966. Кн. 1. 642 с.
118. Огородников С. К. и др. Азеотропные смеси. Л., Химия, 1971. 848 с.
119. Цыбина Е. Н. и др. — Азотн. пром., 1967, № 1, с. 25—33.
120. Шепелев Е. Т., Кочергин Н. А. — Хим. пром., 1975, № 4, с. 19—22.
121. Цыбина Е. Н., Петрищева Г. С. — Азотн. пром., 1967, № 4, с. 61—68.
122. Шепелев Е. Т. и др. — Сб. Хим. технол. (Киев), 1976, № 2, с. 19—21.
123. Богатуров С. А. Основы теории и расчета перегонки и ректификации. М., Химия, 1974. 439 с.
124. Цыганков П. С. Брагоректификационные установки (расчет, анализ работы, эксплуатация). М., Изд. Пищевая промышленность, 1970. 352 с.
125. Огородников С. К. и др. — ЖПХ, 1960, т. 33, № 12, с. 2685—2693.
126. McCabe W. L., Thiele E. W. — Ind. and Eng. Chem., vol. 17, № 6, p. 605.
127. Перри Д. Справочник инженера-химика. Пер. с 4-го англ. изд. Л., Химия, 1969, т. 1. 639 с.
128. Шепелев Е. Т. и др. — Тр. ГИАП, 1977, вып. 45, с. 96—104.
129. Шепелев Е. Т. и др. — Азотн. пром., 1975, № 3, с. 11—16.
130. Караваев М. М., Петрищев К. П. — Хим. пром., 1968, № 11, с. 840—841.
131. Петрищев К. П. и др. — Хим. пром. Украины, 1970, № 2, с. 22—24.
132. Пат. 508953, 1930 г. (Германия).
133. Пат. 1744180, 1930 г. (США).
134. Пат. 625324, 1936 г. (Германия).
135. Пат. 2868849, 1959 г. (США).
136. А. с. 185872, 1963 г. (СССР).
137. Пат. 2721874, 1955 г. (США).
138. Пат. 720723, 1942 г. (Германия).
139. Пат. 2821503, 1958 г. (США).
140. Пат. 3466340, 1969 г. (США).
141. Пат. 1101383, 1961 (ФРГ).
142. Пат. 2846477, 1958 г. (США).
143. Грубман Л. П., Уткина М. В. — Азотн. пром., 1965, № 1, с. 63.
144. Шепелев Е. Т. и др. — Азотн. пром., 1974, № 6, с. 41—46.
145. Шепелев Е. Т. и др. — Азотн. пром., 1979, № 1, с. 24—28.
146. Шепелев Е. Т. и др. — Хим. пром., 1980, № 3, с. 147—149.
147. Шепелев Е. Т. — В кн.: Всесоюз. конф. по теории и практике ректификации. Северодонецк, 1973. Ч. 2. 315 с.
148. А. с. 823377, 1981 г. (СССР).
149. Кочергин Н. А. и др. — Сб. Оборудование, его эксплуатация, ремонт и защита от коррозии в химической промышленности. М., НИИТЭхим, 1972, № 7, с. 3—15.
150. Александров И. А. Ректификационные и абсорбционные аппараты. Методы расчета и основы конструирования. 2-е изд. М., Химия, 1971. 296 с.
151. Шепелев Е. Т. и др. — Хим. пром., 1976, № 1, с. 8—10.
152. Шепелев Е. Т. и др. — ЖПХ, 1982, т. 55, № 4, с. 930—933.
153. Keller J. — Chem. Ind., 1982, Bd. 105, № 5, S. 315—317.
154. Sherwin M. B., Frank M. E. — Hydrocarb. Process., 1976, vol. 55, № 11, p. 122—124.
155. Пат. 4031123, 1977 г. (США).
156. Пат. 3838896, 1975 г. (США).
157. Атрощенко В. И. и др. — Тр. базовой и проблемной лаборатории. Харьков, ХПИ им. В. И. Ленина, 1962, т. 39. Вып. 1, с. 11—18.
158. Оруджев С. А. — Газ. пром., 1980, № 2, с. 4—9.
159. Фурман М. С., Шестакова А. Д. — Тр. ГИАП, 1956, вып. 6, с. 98—108.
160. Атрощенко В. И. и др. — ЖПХ, 1965, т. 38, № 3, с. 643—649.
161. Леонов В. Е. и др. — Сб. Катализ и катализаторы (Киев), 1977, № 15, с. 6—11.
162. Высоцкий Ю. Л. и др. — Сб. Катализ и катализаторы (Киев), 1979, № 17, с. 82—87.
163. ДAUDEN Д. А., Шнелл К. Р., Уокер Дж. Т. — В кн.: Основы предвидения каталитического действия. Тр. IV Междунар. конгресса по катализу. М., Наука, 1970. Т. 2, с. 198—210.
164. Веселов В. В., Пилипенко Г. С. — Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 2, с. 520—522.
165. Батыгин В. Г. и др. — ЖПХ, 1980, т. 53, с. 2340—2342.
166. Kotowski W. — Przem. chem., 1978, vol. 57, № 7, p. 332—335.
167. Леонов В. Е. и др. — Хим. пром., 1981, № 2, с. 18—19.
168. Мишлавская В. С. и др. — Хим. пром., 1982, № 3, с. 19—20.
169. Гайдей Т. П. и др. — Сб. Катализ и катализаторы (Киев), 1967, № 3, с. 175—187.
170. Русов М. Т. — Сб. Катализ и катализаторы (Киев), 1973, № 10, с. 65—72.
171. Власенко В. М. и др. — Хим. пром., 1962, № 4, с. 244—248.
172. Леонов В. Е., Калинин Л. М. — Химия твердого топлива, 1981, № 1, с. 28—33.
173. Власенко В. М. и др. — ДАН УССР, Сер. Б, 1976, № 9, с. 796—797.
174. Oil a. Gas J., 1975, vol. 73, № 49, p. 91.
175. Erdöl u. Kohle, 1976, Bd. 29, № 2, S. 57—69.
176. Hokari T. — Chem. Econ. Eng. Rev. 1972, vol. 4, № 11, p. 32—34.
177. Пат. 67675, 1973 г. (ПНР).
178. Пат. 4226705, 1980 г. (США).
179. Караваев М. М. и др. — Азотн. пром., 1965, № 4, с. 74—91.
180. Заявка 2904008, 1980 г. (ФРГ).
181. Sherwin M. B. — Hydrocarb. Process., 1981, vol. 60, № 3, p. 79—84.
182. Калечиц И. В. — Кинетика и катализ, 1977, т. 18, № 5, с. 1122—1128.
183. Леонов В. Е. и др. — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1982, т. 27, № 3, с. 148—164.
184. Europ. Chem. News, 1976, vol. 29, № 767, p. 18.
185. Пат. 3988122, 1976 г. (США).
186. Chem. Eng. (N. Y.), 1978, vol. 85, № 22, p. 61.
187. Chem. Week, 1977, vol. 121, № 22, p. 28.
188. Chem. Week, 1978, vol. 123, № 11, p. 19.
189. Wolf W. — Erdöl u. Kohle, Erdgas, Petrochem., 1974, Bd. 27, № 11, S. 713.
190. Звонов В. А. и др. — В кн.: Тез. докл. Всесоюз. конф. «Защита воздушного бассейна от загрязнения токсическими выбросами транспортных средств. Харьков, 1981, с. 117—118.
191. Лукио В. А., Шатров Е. В. — Там же, с. 29—30.
192. Смаль Ф. В., Арсенов Е. Е. Перспективные топлива для автомобилей. М. Транспорт, 1979. 150 с.
193. Dimmling W., Siepenbusch R. — Hydrocarb. Process., 1975, vol. 54, № 9, p. 169—172.
194. Мокс М. Б., Шляфер Л. Г. Современные проблемы химии и химической промышленности. Обз. инф. М., 1975. Вып. 10(22), с. 3—56.
195. Europ. Chem., 1981, № 8, p. 128.
196. Chem. Ind., 1981, vol. 104, № 2, p. 70.
197. Europ. Chem. News, 1974, vol. 25, № 627, p. 30—31.
198. Пат. 632296, 1978 г. (СССР).
199. Chang C. D., Silvestri A. I. — J. Catal., 1977, vol. 47, № 2, p. 249—259.
200. Chang C. D. — Chem. Eng. Sci., 1980, vol. 35, № 3, p. 619—622.
201. Гэндай гараку (Chem. Today), 1980, № 11, p. 28—29.
202. Kesicka G., Perkowski J. — Przem. Chem., 1979, vol. 58, № 12, p. 653—655.
203. Пат. 4148835, 1979 г. (США).
204. Davidova N. e. a. — React. Kinet. and Catal. Lett., 1979, vol. 11, № 3, p. 229—234.
205. Пат. 4156698, 1979 г. (США).
206. Пат. 3969426, 1976 г. (США).
207. Пат. 2720749, 1979 г. (ФРГ).
208. Пат. 2846693, 1980 г. (ФРГ).
209. Пат. 3894104, 1975 г. (США).

210. Харни Б. М., Миллз Дж. А. — Нефть, газ и нефтехимия за рубежом, 1980, № 2, с. 79—84.
211. Lee W. e. a. — *Petrole et technik*, 1979, № 263, p. 95—104.
212. Deutsch D. J. — *Chem. Eng. (N. Y.)*, 1980, vol. 87, № 7, p. 43—45.
213. *Euror. Chem.*, 1980, № 10, p. 148; 1980, № 14, p. 231.
214. *Chem. Ing. Techn.*, 1980, vol. 52, № 4A, p. 174.
215. Spear M. — *Process. Eng.*, 1980, № 3, p. 95—97.
216. *Chem. Age*, 1980, vol. 120, № 3, (152), p. 14.
217. *Oil a. Gas J.*, 1980, vol. 78, № 2, p. 95—96.
218. Боресков Г. К., Ионе К. Г. — В кн.: XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Рефераты докладов и сообщений, № 4, Баку, 1981. М., Наука, 1981, с. 193—194.
219. Хаджиев С. Н. и др. — *Кинетика и катализ*, 1979, т. 20, № 6, с. 1596.
220. Ланидус А. Л. и др. — *Нефтехимия*, 1981, т. 21, № 1, с. 138—142.
221. Daviduk N. e. a. — *Ип: Proc. 11-th Inter. soc. Energy Convers. Eng. Conf.*, Newada, 1976, vol. 1, p. 320—324.
222. Hiller H., Garkish O. L. — *Hydrocarb. Proc.*, 1980, vol. 59, № 9, p. 238—242.
223. Пат. 1235881, 1967 г. (ФРГ).
224. Пат. 1277834, 1968 г. (ФРГ).
225. Пат. 2126798, 1972 г. (ФРГ).
226. А. с. 187653, 1966 г. (СССР).
227. Пат. 3073752, 1963 г. (США).
228. Леонов В. Е., Воронкова Н. С. — *Азотн. пром.*, 1977, № 3, с. 10—16.
229. А. с. 522168, 1976 г. (СССР).
230. Леонов В. Е. и др. — *Хим. пром.*, 1979, № 2, с. 11—13.
231. Мусиенко Л. И. Автореф. канд. дис. Л., ЛТИ, 1976.
232. Локтев С. М. — *Вестник АН СССР*, 1982, вып. 1, с. 123—133.
233. Калининченко Л. М. и др. — *Сб. Катализ и катализаторы (Киев)*, 1983, № 21, с. 80—87.
234. Леонов В. Е. и др. — *Хим. пром.*, 1983, № 10, с. 590—591.
235. Леонов В. Е. и др. — *Сб. Вопросы кинетики и катализа (Иваново)*, 1983, с. 72—75.
236. Леонов В. Е. и др. — В кн.: Второе Всесоюзное совещание по физико-химическим основам синтеза метанола и его переработке. Тез. докладов Северодонецк, 1983, с. 121.
237. Воронкова Н. С., Попов И. Г., Каряваев М. М. — *ЖПХ*, 1982, т. 55, № 3, с. 672—677.
238. Попов И. Г. и др. — *ЖПХ*, 1983, т. 56, № 6, с. 1353—1358.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Азеотропные смеси 136 сл.
- Акролен 136, 174 сл.
- Аппаратура
подготовки исходного газа 35 сл.
процесса синтеза метанола 116 сл.
ректификации метанола-сырца 187 сл.
- Ацетальдегид 97, 136, 174 сл.
- Ацетон (Пропанон-2) 137, 142, 144, 150, 174 сл.
- Баланс газовый
конверсии высокотемпературной 23
— природного газа по комбинированной схеме 29
— — — в трубчатых печах 26
— — — в шахтных реакторах 22
- Белково-витаминный концентрат (БВК) 219 сл.
- Бензин синтетический 222 сл.
- Бензино-метанольная смесь 215 сл.
- Бутан 139
- Бутаналь (Масляный альдегид) 136, 142, 144, 150, 175
- Бутанол-1 97, 137, 142, 144, 150
- Бутанол-2 (втор-Бутиловый спирт) 97, 137, 142, 144, 150, 170
- Бутанол-2 (Метилэтилкетон) 97, 102, 136, 142, 144, 150, 175
- Водные растворы метанола 131 сл.
вязкость 133 сл.
диэлектрическая проницаемость 135
парциальное давление 133 сл.
плотность 132 сл.
показатель преломления 134 сл.
равновесие жидкость — пар 134
температура затвердевания 132
теплопроводность 135
- Высокооктановое топливо 214, 216 сл.
- Вязкость метанола 128 сл.
- Газификация топлив 33 сл.
— угля 19 сл., 221
- Газогенератор 39 сл.
- Гексадекан 139
- Гексакозан 139
- Гексан 139
- Генэйкозан 139
- Гептадекан 139
- Гептакозан 139
- Гептан 139
- Гиллесная — Лерберга уравнение 44
- Давление насыщенных паров 127 сл.
— синтеза 50 сл.

- Декан 139, 160 сл., 175
- Диметиловый эфир 97, 102, 131, 136 сл., 140 сл., 142, 144, 150 сл., 175
- Диметоксиметан (Метилаль) 97, 136, 142, 144, 150, 174 сл.
- 1,1-Диметоксизан 137, 142, 144
- Додекан 139, 166 сл.
- Доказан 139
- Изобутиловый эфир 97, 136, 142, 144, 150, 175
- Изобутиловый спирт см. 1-Метил-этанол-1
- Изомасляный альдегид см. 2-Метилпропаналь
- Изопентиловый спирт см. 2-Метилбутанол-4
- Изопропиловый спирт см. 1-Метилэтанол-1
- Использование метанола 8 сл., 193, 214 сл.
- Исходный газ см. Сырье для синтеза метанола
- Карбонилы железа 176
- Катализаторы
высокотемпературные 52 сл., 96 сл., 105
конверсии метанола 222
медьсодержащие 52, 56 сл., 67 сл., 70 сл., 83 сл., 91 сл., 99 сл., 104 сл., 111 сл.
методы приготовления 52 сл., 58 сл.
модифицированные 208
низкотемпературные 52 сл., 56 сл., 65, 96 сл., 101 сл., 105 сл., 111 сл.
- НТК-2 92
- НТК-6 92
- СМС-4 54, 56
- СМС-5 55
- СНМ-1 57, 60, 65, 71, 83 сл., 93 сл., 97, 103 сл.
- СНМ-2 89, сл., 92 сл., 97, 101
- СНМ-3 89 сл., 97, 101 сл.
- цинк-медь-алюминиевые 52, 56 сл., 83 сл.
- цинк-никель-кадмиевые 198
- цинк-хромовые 52 сл., 65, 67, 72 сл., 85, 91, 99 сл., 105, 107 сл., 205 сл.
- с добавкой соединений меди 52, 56 сл.
- цинк-хром-медные 52, 56 сл., 70

Качество метанола-ректификата 172 сл.
метанола-сырца 96 сл., 175 сл.
Кинетика синтеза 61 сл.
Кинетические уравнения реакций синтеза 62 сл.
Колонна
ректификации основной 166 сл., 187 сл.
— предварительной 159 сл.
синтеза комбинированная 117 сл.
— с полочной насадкой несомещенного типа 115, 117
— — — совмещенного типа 117 сл.
— с трубчатой катализаторной коробкой 118 сл.
— шахтного типа 119 сл.
Конверсия
высокотемпературная 13, 16, 22 сл., 40 сл.
комбинированная (двухступенчатая) 40 сл.
метана 13 сл.
метанола 221 сл.
паровая 13 сл., 40 сл.
— с дозированием диоксида углерода 13 сл., 17 сл., 24 сл., 38, 40 сл., 78
— природного газа 76
парокислородная 13 сл., 16, 21 сл.
природного газа 14, 16 сл.
Конверторы метана 36 сл.
Константа равновесия 42 сл., 208
Котел-утилизатор 39
Кричевского — Казарновского уравнение 43
Коэффициент диффузии 128
Мак Кэб — Тиле графическая модель 154
Масляный альдегид см. Бутаналь.
Метанол (Метиловый спирт)
водные растворы 131 сл.
добавка к топливам 203, 215 сл.
использование 8 сл., 193, 214 сл.
конверсия 221 сл.
механизм синтеза 67 сл., 104 сл.
потребители 214 сл.
производство 72 сл., 138 сл., 193 сл.
способы синтеза 6 сл.
структура потребления 6, 8 сл.
свойства физические 125 сл.
— химические 130 сл.
Метанол-ректификат 138 сл., 148 сл.
высококачественный 177 сл.
качество 172 сл., 182 сл.
определение точки отбора 168 сл.
примеси 166 сл.
производство 138 сл.

Метанол-ректификат
теоретические основы выделения 152 сл.
себестоимость 121 сл.
Метанол-сырец
азеотропные смеси 136 сл.
влияние технологических факторов 98 сл.
качество 96 сл., 148 сл., 175 сл.
очистка 225 сл.
параметры синтеза 72 сл.
получение 72 сл.
примеси 136 сл., 142, 144 сл., 153 сл., 160 сл.
режим синтеза 72 сл.
ректификация 138 сл., 140 сл.
— основная 143 сл., 166 сл.
— предварительная 141 сл., 159 сл.
синтез под давлением 3,9—5,9 МПа 83 сл.
— — 5 МПа 11 сл.
— — 9,8—15,0 МПа 89 сл.
— — 9 МПа 112 сл.
— — 19,6—29,4 МПа 91 сл.
— на медьсодержащих катализаторах 6 сл., 83 сл.
— на цинк-хромовых катализаторах 7 сл.
— из синтез-газа 177 сл.
содержание примесей 97 сл., 101 сл.
состав 97 сл., 136 сл.
технологические схемы получения 106 сл.
Метилаль см. Диметоксиметан
Метилакрилат 136
Метилацетат 97, 101 сл., 136, 142, 144
2-Метилбутанол-4 (Изопентиловый спирт) 97, 142, 144
Метилизопропиловый эфир 150
«Метиловый предгон» 143
Метиловый спирт см. Метанол
2-Метилпропаналь (Изомасляный альдегид) 136, 142, 144, 150, 175
2-Метилпропанол-1 (Изобутиловый спирт) 97, 101 сл., 137, 142, 144, 150, 170 сл., 206 сл., 215, 217 сл.
Метил-*n*-пропиловый эфир 97, 101 сл., 136, 142
Метилпропионат 136, 150, 175
1-Метилэтанол-1 (Изопропиловый спирт) 137, 175
Метилэтилкетон см. Бутанон-2
Метиловый эфир 97, 175
Метилформиат 97, 101, 131, 136, 142
Механизм синтеза метанола 67 сл., 104 сл.

Нонадекан 139

Нонакозан 139
Нонан 139

Обезэфиривание 140 сл.
Окисление природного газа до метанола 196 сл.
Октадекан 139
Октакозан 139
Октан 139
Относительная летучесть 153, 161
Очистка ионитами 176
Очистка ключевых компонентов
в исчерпывающей части колонны 156 сл.
в укрепляющей части колонны 158 сл.
Очистка метанола-сырца 225 сл.
Пентадекан 139
Пентакозан 139
Пентан 139
Пентанол-1 97, 170
Пентанол-3 97, 101, 142, 144, 150
Перманганатная очистка 147 сл.
Перманганатная проба 138, 142 сл., 145 сл., 150, 160, 164, 173 сл., 182 сл.
Пирофорность 60
Поверхностное натяжение метанола 127 сл.
Получение метанола-сырца 72 сл., 177 сл.
Производительность агрегатов синтеза 114 сл., 122 сл.
катализатора 92 сл., 198 сл.
— медьсодержащего 84 сл., 89 сл.
— цинк-хромового 82
Пропан 139
Пропаналь (Пропионовый альдегид) 97, 136, 175
Пропанол-1 97, 101 сл., 137, 142, 144, 150, 170 сл.
Пропанон-2 (Ацетон) 137, 142, 144, 150, 174 сл.
Пропионовый альдегид см. Пропаналь
Протеи 219 сл.
Профиль концентраций 161 сл.
— — ключевых компонентов 153 сл.
Распределение компонентов
в ректификационной колонне 154 сл.
в колонне основной ректификации 144 сл., 166 сл., 178 сл.
— предварительной ректификации 142 сл., 160 сл.
во фракции «метанол — масло — вода» 150 сл.
Растворимость 129 сл.
Реактор трубчатый 119 сл.

Режим граничных концентраций 155 сл., 163, 180
— синтеза на медьсодержащем катализаторе 83 сл., 105 сл.
— — на цинк-хромовом катализаторе 72 сл., 105 сл.
Ректификация метанола-сырца 138 сл.
аналитические показатели 183
аппаратура 187 сл.
влияние технологических параметров 152 сл.
двухстадийная 184 сл.
одноколонная 181 сл.
основная 143 сл., 166 сл.
предварительная 141 сл., 159 сл.
теоретические основы 152 сл.
технико-экономическая оценка 189 сл.
технологические схемы новые 181 сл.
трехколонная 151 сл.
распределение примесей 138 сл.
четырёхколонная 140 сл.
Сатурационная башня 38
Свойства
водных растворов метанола 125 сл., 131 сл.
метанола физические 125 сл.
— химические 130 сл.
Себестоимость метанола 121 сл.
Селективность относительная 103 сл.
Сепаратор 121
Синтез-газ 211 сл.
Синтез метанола
и аммиака 211 сл.
влияние давления 50 сл., 72 сл., 83 сл.
— объемной скорости газа 73 сл., 100, 103 сл.
— состава газа 46 сл., 75 сл., 80 сл., 99, 103 сл.
— температуры 48 сл., 73 сл., 99
— технологических факторов 72 сл., 89 сл.
под давлением 3,9—5,9 МПа 83 сл.
— 5 МПа 11 сл.
— 9,8—15,0 МПа 89 сл.
— 9 МПа 112 сл.
— 19,6—29,4 МПа 91 сл.
катализаторы 51 сл., 58 сл.
каталитическим гидрированием оксидов углерода 193 сл.
на медьсодержащих катализаторах 6 сл., 83 сл., 111 сл., 183, 193 сл.
из метана через метилхлорид 6
неполным окислением метана 6
на низкотемпературных катализаторах 124

Синтез метанола новыми методами производства 193 сл.
окислением природного газа 196 сл.
из оксидов углерода и водорода 6 сл.
из синтез-газа 8 сл., 31 сл., 211 сл.
и спиртов из оксида углерода и водорода 203 сл.
сухой перегонкой древесины и лигнина 6
термическим разложением солей муравьиной кислоты 6
технико-экономические показатели 121 сл.
трехфазный 193 сл.
физико-химические основы 142 сл.
на цинк-хромовом катализаторе 7 сл., 106 сл., 183
Синтез протеина 219 сл.
— формальдегида 225 сл.
Скорость образования метанола 61 сл.
Смесители вертикальные 35 сл.
Состав газа 46 сл., 49 сл.
— метанола-сырца 97 сл., 136 сл.
Способы получения исходного газа газификация топлив 33 сл.
комбинированные 27 сл.
конверсия высокотемпературная 22 сл.
— природного газа 24 сл.
промышленные 21 сл.
из синтез-газа 30 сл.
технико-экономическая оценка 40 сл.
Способы приготовления катализаторов 52, 58 сл.
Степень концентрирования 162 сл.
Степень превращения сырья 77, 81, 91 сл.
Схема газификации мазута 33
— угля 34
конверсии природного газа высокотемпературной 23
— — — паровой с дозированием диоксида углерода 25
— — — парокислородной с дозированием диоксида углерода 21
очистки синтез-газа 32
получения исходного газа комбинированная 27, 28, 30
производства бензина из метанола 223
ректификации двухстадийной двухрежимной 186
— — — одноврежимной 184
— метанола-сырца 140
— четырехколонной 152

Схема синтеза метанола и аммиака 212
— — на агрегате мощностью 750 тыс. т/год 133
— — под давлением 5 МПа 111
— — — 9 МПа 112
— — неполным окислением природного газа 202
— — с несовмещенной колонной и выносным теплообменником 106
— — с отводом тепла реакции из катализаторной зоны 109
— — с паровым котлом-утилизатором на конвертированном газе 110
— — с совмещенной насадкой колонны 108
— — и спиртов C_2-C_4 210
— — трехфазного 195
— формальдегида из метанола-сырца 227
Сырье для синтеза метанола 6 сл., 11 сл.
газы промышленных производств 14
методы получения 12 сл., 27 сл.
природный газ 14
попутный нефтяной газ 14
состав газа 12 сл., 14 сл.
— синтез-газа 30 сл.
твердое топливо 19 сл., 77 сл.

Темкина — Чередниченко уравнение 43
Температура синтеза 48 сл.
Теплоемкость 126
Теплопроводность 128 сл.
Термодинамика синтеза 42 сл.
Термодинамические характеристики 126 сл.
Тетрадекан 139
Тетракозан 139
Технологические параметры синтеза 72 сл., 96 сл., 115 сл.
— — ректификации 153 сл.
Технологические схемы получения метанола-сырца 106 сл.
Технико-экономическая оценка получения исходного газа 40 сл.
производства бензина из метанола 224
ректификации 187 сл.
синтеза метанола 121 сл.
Трехфазный синтез 193 сл.
Трианконтан 139
Тридекан 139, 161, 166 сл.
Трикозан 139
Трубчатая печь 37 сл.
Ундекан 139, 161 сл., 166 сл., 175
Утилизация метанола 149 сл.

Физические свойства метанола 125 сл.
Фракция «изобутиловое масло» 151
— «метанол — масло — вода» 143, 146, 150, 170 сл.
Формальдегид 130, 136, 225 сл.
Фроста уравнение 43
Функционал 13 сл., 16, 48, 41, 67

Химические свойства метанола 130 сл.

Эйкозан 139
Этанол 137, 150, 170, 175, 178 сл.

Михаил Михайлович Караваев
Валерий Евгеньевич Леонов
Иван Григорьевич Попов
Евгений Трофимович Шепелев

ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО МЕТАНОЛА

Редактор
И. А. Захарьянц
Художник
Г. М. Киселёв
Художественный редактор
Н. А. Биксентеев
Технический редактор
В. М. Скнгина
Корректор
Н. А. Иванова

ИБ № 1265

Сдано в наб. 24.10.83. Подп. в печ. 13.12.83.
Т-23057. Формат бумаги 60×90^{1/16}. Бумага
тип. № 3. Гарнитура литературная. Печать
высокая. Усл. печ. л. 15,0. Усл. кр.-
отт. 15,0. Уч.-изд. л. 17,23. Тираж 2 600 экз.
Заказ № 1636. Цена 1 р. 20 коп. Изд.
№ 2337.

Ордена «Знак Почета» издательство
«Химия», 107076, Москва, Строммынка, 13.

Московская типография № 11
Союзполиграфпрома при Государственном
комитете СССР по делам издательств,
полиграфии и книжной торговли.
Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.