

12.1. Производство метанола

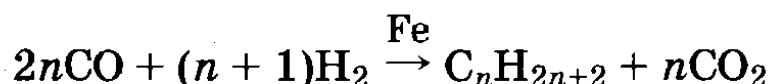
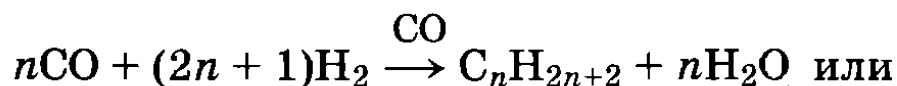
12.1.1. Технологические свойства метанола

Метанол (метиловый спирт) CH_3OH представляет бесцветную легкоподвижную жидкость с температурой кипения $64,65^\circ\text{C}$, температурой кристаллизации $-97,9^\circ\text{C}$ и плотностью $0,792 \text{ т/м}^3$. Критическая температура метанола равна $239,65^\circ\text{C}$. Метанол смешивается во всех отношениях с водой, спиртами, бензолом, ацетоном и другими органическими растворителями, образуя с некоторыми из них азеотропные смеси. Не растворим в алифатических углеводородах. В водных растворах образует эвтектику, содержащую 93,3% мол. метанола. Хорошо растворяет многие газы, в том числе оксиды углерода, ацетилен, этилен и метан, вследствие чего используется в технике для абсорбции примесей из технологических газов. В твердом состоянии существует в двух кристаллических формах, переходящих одна в другую при $-115,75^\circ\text{C}$. Пары сухого метанола образуют с воздухом взрывчатые смеси с пределами взрываемости: нижний 6,0% объемных и верхний 34,7% объемн. Метанол токсичен, вызывает отравление через органы дыхания, кожу и при приеме внутрь, действуя на нервную и сосудистую системы. ПДК составляет 5 мг/м^3 . Прием внутрь 5—10 мл приводит к тяжелому отравлению, доза 30 мл и более может быть смертельной.

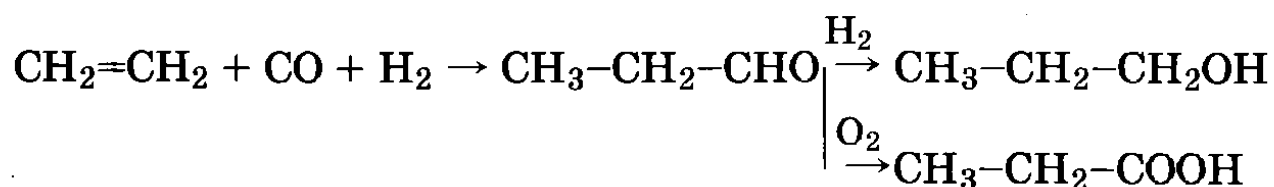
Метанол впервые был обнаружен Р. Бойлем в 1661 году в продуктах сухой перегонки древесины (отсюда название метанола — древесный спирт). В чистом виде выделен в 1834 году Ж. Дюма и Э. Пелиго, установившими его формулу, синтезирован омылением хлористого метила М. Бертло в 1857 году. Промышленное производство метанола синтезом из водорода и оксида углерода (II) впервые было осуществлено в 1923 году и с тех пор непрерывно совершенствуется. В нашей стране производство метанола впервые организовано в 1934 году в объеме 30 т в сутки на Новомосковском химическом комбинате из водяного газа, получаемого газификацией кокса.

Современное производство метанола представляет один из примеров промышленного органического синтеза на основе синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$) или оксида углерода (II). Из многочисленных каталитических превращений этого типа можно выделить следующие наиболее важные направления.

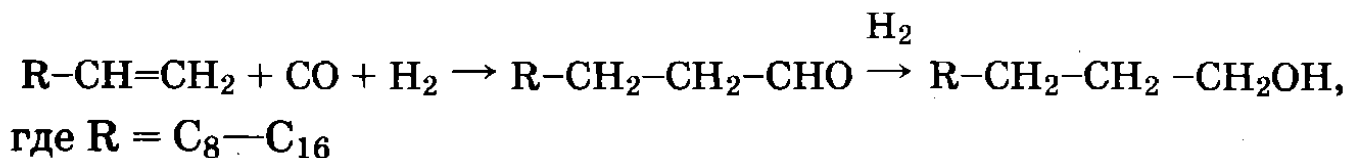
1. *Синтез углеводородов* (Ф. Фишер и Г. Тропш, 1928—1935 гг.) с целью получения моторного топлива (синтина):



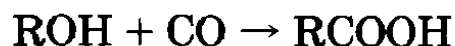
2. *Оксосинтез или гидроформилирование* (О. Релен 1938 г.) с целью получения первичных спиртов и кислот на их основе, например:



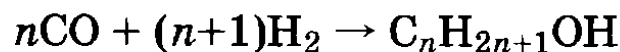
а также высших спиртов линейного строения:



3. *Синтез карбоновых кислот и их производных* (В. Реппе 1949 г.) из алкенов, ацетиленов и спиртов, например:



4. *Синтез первичных спиртов* (Патар 1924 г.)



Из этих процессов наибольшее промышленное значение получил синтез метанола. Сырьем для этого синтеза служит синтез-газ, получаемый конверсией природного газа, газификацией углей, переработкой нефти и нефтепродуктов, а также образующийся как отход других производств. Структура сырьевого баланса в производстве метанола по данным 1980 года представлена в табл. 12.1.

Таблица 12.1. Структура сырья в производстве метанола, %

Сырье	В мире	В нашей стране
Природный газ	73,8	70,7
Нефть и нефтепродукты	24,4	4,0
Отходы других производ.	—	17,4
Каменный уголь	1,8	7,9

12.1.3. Физико-химические основы синтеза метанола

Реакция синтеза метанола из синтез-газа представляет гетерогенно-каталитическую обратимую экзотермическую реакцию, протекающую по уравнению:

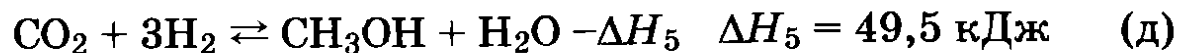


Тепловой эффект реакции возрастает с повышением температуры и давления и для условий синтеза составляет 110,8 кДж.

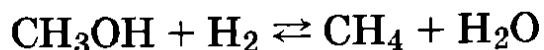
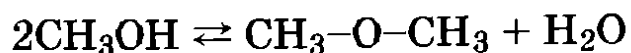
В отличие от синтеза аммиака (том 1) при синтезе метанола параллельно с основной реакцией протекают побочные реакции:



а также продукционная реакция образования метанола из содержащегося в синтез-газе оксида углерода (IV):



Кроме этого, образовавшийся метанол может подвергаться вторичным превращениям по реакциям:



Реакции (а—д) протекают с выделением тепла и уменьшением объема, но различаются величиной теплового эффекта и степенью контракции. Поэтому, хотя для всех этих реакций степень превращения возрастает с увеличением давления и понижением температуры, в наибольшей степени повышение давления влияет на равновесие основной реакции синтеза (а), для которой степень контракции максимальна и составляет 3:1. В то же время, понижение температуры ниже некоторого предела нецелесообразно, так как при низких температурах скорость

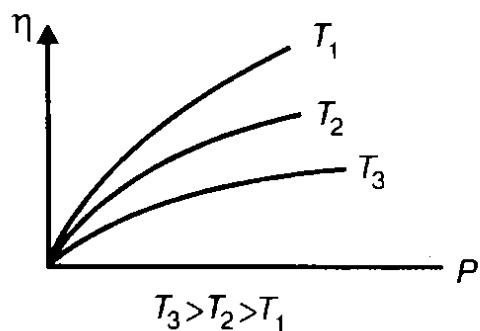


Рис. 12.1. Влияние давления на выход метанола при различной температуре процесса

процесса синтеза настолько мала, что не существует катализатора, который в этих условиях мог бы существенно ускорить достижение высокой степени превращения сырья. На рис. 12.1 показано влияние давления на равновесный выход метанола при различных температурах синтеза.

Вследствие противоречивого влияния температуры на скорость процесса и равновесную степень превращения выход метанола за один проход реакционной смеси через реактор не превышает 20%, что делает необходимой организацию циркуляционной технологической схемы синтеза.

Температура процесса зависит главным образом от активности применяемого катализатора и варьируется в пределах от 250 до 420°C. В соответствии с температурным режимом работы катализаторы синтеза метанола подразделяются на высокотемпературные и низкотемпературные. Высокотемпературные катализаторы, получаемые методом соосаждения оксидов цинка и хрома, например, катализатор СМС-4 состава $2,5 \text{ ZnO} \cdot \text{ZnCr}_2\text{O}_4$, термостойки, мало чувствительны к каталитическим ядам, причем отравляются обратимо, имеют высокую селективность, но активны только при высоких температурах (370—420°C) и давлениях (20—35 МПа). Низкотемпературные катализаторы, например, цинк-медь-алюминиевый состава $\text{ZnO} \cdot \text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ или цинк-медь-хромовый состава $\text{ZnO} \cdot \text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, менее термостойки, необратимо отравляются каталитическими ядами, но проявляют высокую активность при относительно низких температурах (250—300°C) и давлениях (5—10 МПа), что более экономично.

Оба типа катализаторов проявляют свою активность и селективность в узком интервале температур 20—30°C. Исходя из температурного режима работы катализаторов выбирается давление синтеза, которое тем больше, чем выше температура синтеза.

Состав исходной газовой смеси оказывает существенное влияние как на степень превращения оксидов углерода, так и на равновесную концентрацию метанола в продуктах синтеза. С увеличением объемного отношения $\text{H}_2:\text{CO}$ в синтез-газе степень превращения оксидов углерода возрастает, причем оксида углерода (IV) более интенсивно (рис. 12.2). Из рисунка также сле-

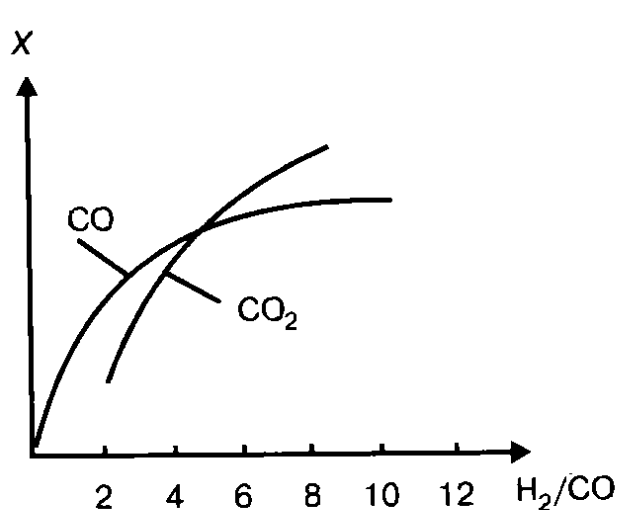


Рис. 12.2. Зависимость степени превращения CO и CO₂ от состава исходной смеси (% об.)

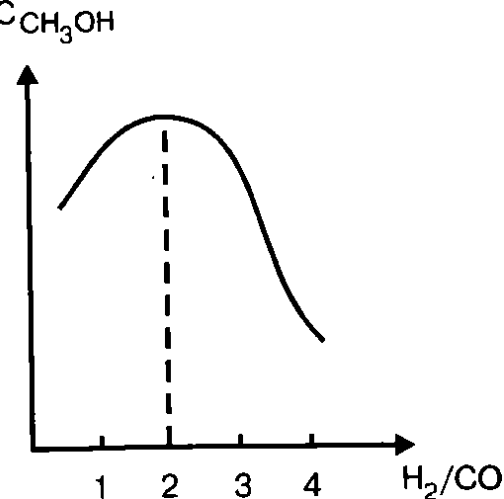
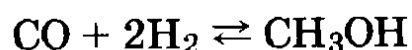
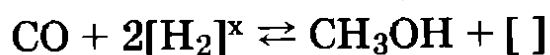
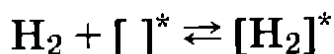


Рис. 12.3. Зависимость равновесной концентрации метанола от состава исходной смеси (% об.)

дует, что оптимальный состав газовой смеси отвечает отношению $H_2:CO = 5:1$. Равновесная концентрация метанола в продуктах реакции проходит через максимум, который отвечает стехиометрическому отношению $H_2 : CO$ в исходной газовой смеси (рис. 12.3).

Синтез метанола на окисных катализаторах приведенного выше состава проходит через те же стадии, что и синтез аммиака на железном катализаторе (том 1) и лимитируется наиболее медленной стадией хемосорбции молекул водорода на поверхности катализатора. Он может быть представлен в следующем виде



где: $[]$ — свободная поверхность катализатора.

Скорость образования метанола является функцией многих переменных:

$$U = \frac{dC_{CH_3OH}}{d\tau} = k \cdot f(C_k, \tau, T, P) \quad (12.1)$$

где: k — константа скорости реакции синтеза метанола;
 C_k — концентрация компонентов исходной газовой смеси,
 τ — время контакта,
 T — температура,
 P — давление.

Образующиеся при синтезе побочные продукты оказывают существенное влияние на стадию хемосорбции и на кинетику образования метанола в целом. Поэтому, для реакции синтеза метанола предложено большое количество различных кинетических уравнений, выведенных на основе выдвинутых их авторами предположений о механизме реакции. Независимо от этого, время контактирования для реальных условий процесса синтеза может быть рассчитано по формуле:

$$\tau = \frac{273 \cdot 3600 \cdot P}{T \cdot W} \quad (\text{сек}) \quad (12.2)$$

где: P — давление, 1 МПа

T — температура, К

W — объемная скорость газа при нормальных условиях, с^{-1} .

12.1.4. Общая схема производства метанола

Многочисленные технологические схемы производства метанола включают три обязательных стадии:

- очистка синтез-газа от сернистых соединений, карбониллов железа и частиц компрессорного масла,
- собственно синтез,
- очистка и ректификация метанола-сырца.

В остальном технологические схемы различаются аппаратурным оформлением и параметрами процесса. Все они могут быть разделены на три группы.

1. *Синтез при высоком давлении* проводится на цинк-хромовых катализаторах при температуре 370—420°C и давлении 20—35 МПа. В настоящее время этот процесс устарел и вытесняется синтезом при низком давлении.

2. *Синтез при низком давлении* проводится на цинк-медь-алюминиевых или цинк-медь-хромовых катализаторах при температуре 250—300°C и давлении 5—10 МПа. Использование в этом методе низкотемпературных катализаторов, активных при более низких давлениях, позволяет снизить энергозатраты на сжатие газа и уменьшить степень рециркуляции непрореагировавшего сырья, то есть увеличить степень его конверсии. Однако, в этом методе требуется особо тонкая очистка исходного газа от соединений, отравляющих катализатор.

3. *Синтез в трехфазной системе «газ—жидкость—твердый катализатор»*, проводимый в суспензии из тонкодисперсного катализатора и инертной жидкости, через которую бар-

ботируется синтез-газ. Этим процесс отличается от первых двух, которые проводятся в двухфазной системе «газ—твердый катализатор». В трехфазной системе может быть обеспечено более благоприятное состояние равновесия системы, что позволяет повысить равновесную концентрацию метанола в реакционной смеси до 15% вместо 5% при использовании двухфазных систем, доведя степень конверсии оксида углерода (II) до 35% вместо 15% и ещё более уменьшить рециркуляцию газа и энергозатраты.

Основным аппаратом в синтезе метанола служит реактор — контактный аппарат, конструкция которого зависит, главным образом, от способа отвода тепла и принципа осуществления процесса синтеза. В современных технологических схемах используются реакторы трех типов:

— *трубчатые реакторы*, в которых катализатор размещен в трубах, через которые проходит реакционная масса, охлаждаемая водным конденсатом, кипящим в межтрубном пространстве;

— *адиабатические реакторы* с несколькими слоями катализатора, в которых съём тепла и регулирование температуры обеспечивается подачей холодного газа между слоями катализатора;

— *реакторы для синтеза в трехфазной системе*, в которых тепло отводится за счет циркуляции жидкости через котел-утилизатор или с помощью встроенных в реактор теплообменников.

12.1.5. Технологические схемы производства метанола

Вследствие большого объема производства и весьма крупных капитальных затрат в производстве метанола сейчас используют все три типа технологических процессов. На рис. 12.4 представлена технологическая схема производства метанола при низком давлении на цинк-медь-алюминиевом катализаторе из синтез-газа состава: H_2 — 67%, CO — 22%, CO_2 — 9% объемных, полученного конверсией метана, производительностью 400 тыс. т в год.

Очищенный от сернистых соединений синтез-газ сжимается в компрессоре 1 до давления 5—9 МПа, охлаждается в холодильнике 3 и поступает в сепаратор 4 для отделения сконденсировавшейся воды. Пройдя сепаратор, синтез-газ смешивается с циркуляционным газом, который поджимается до рабочего давления в компрессоре 2. Газовая смесь проходит через адсорбер

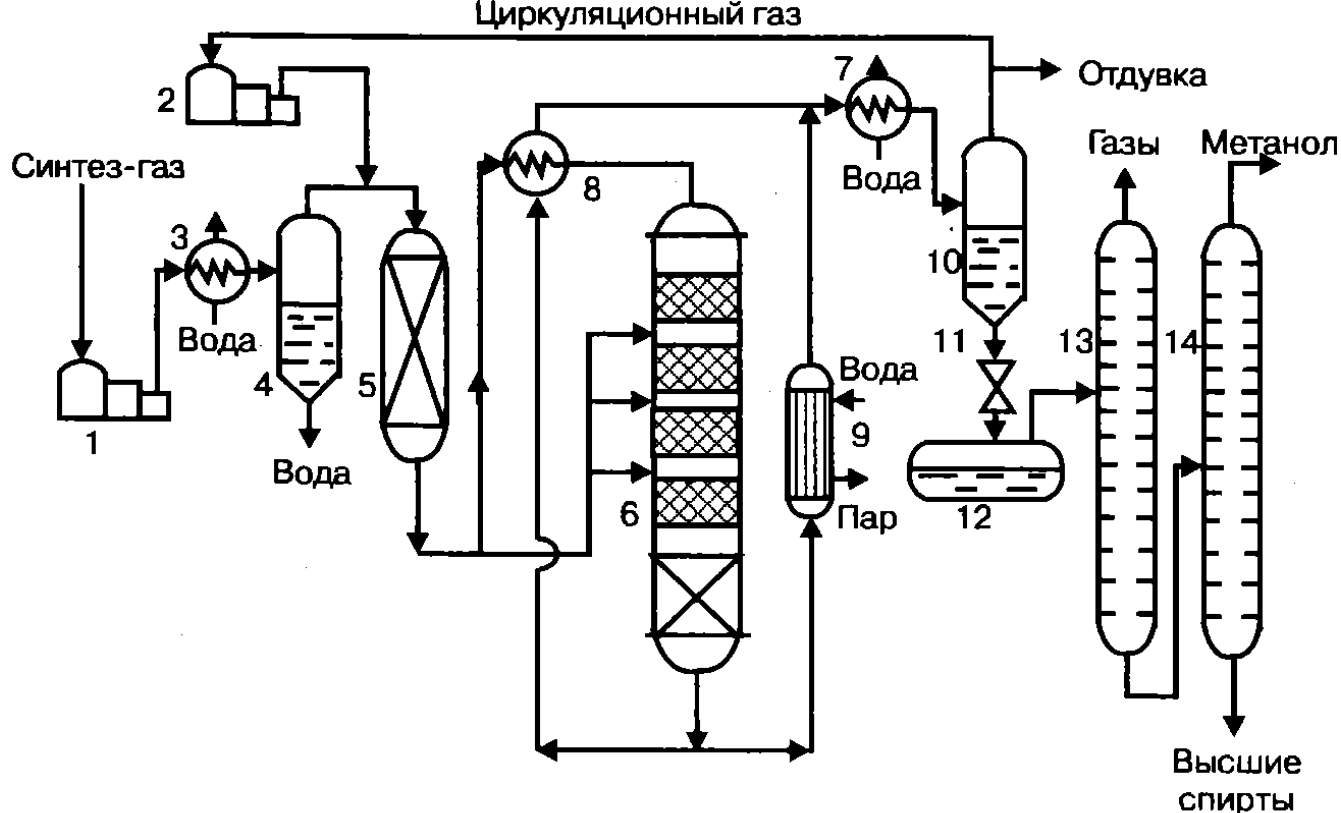


Рис. 12.4. Технологическая схема производства метанола при низком давлении:

1 — турбокомпрессор, 2 — циркуляционный компрессор, 3, 7 — холодильники, 4 — сепаратор, 5 — адсорбер, 6 — реактор адиабатического действия, 8 — теплообменник, 9 — котел-утилизатор, 10 — сепаратор, 11 — дроссель, 12 — сборник метанола-сырца, 13, 14 — ректификационные колонны

5, где очищается от пентакарбонила железа, образовавшегося при взаимодействии оксида углерода (II) с материалом аппаратуры, и разделяется на два потока. Один поток подогревают в теплообменнике 8 и подают в верхнюю часть реактора 6, а другой поток вводят в реактор между слоями катализатора для отвода тепла и регулирования температуры процесса. Пройдя реактор, реакционная смесь при температуре около 300°C также делится на два потока. Один поток поступает в теплообменник 8, где подогревает исходный синтез-газ, другой поток проходит через котел-утилизатор 9, вырабатывающий пар высокого давления. Затем потоки объединяются, охлаждаются в холодильнике 7 и поступают в сепаратор высокого давления 10, в котором от циркуляционного газа отделяется спиртовой конденсат. Циркуляционный газ дожимается в компрессоре 2 и возвращается на синтез. Конденсат метанола-сырца дросселируется в дросселе 11 до давления близкого к атмосферному и через сборник 12 поступает на ректификацию. В ректификационной колонне 13 от метанола отгоняются газы и диметиловый эфир,

которые направляются на сжигание. В ректификационной колонне 14 метанол отгоняется от тяжелокипящих высших спиртов, которые также сжигаются. Полученный товарный метанол с выходом 95% имеет чистоту 99,95%.

На рис. 12.5 приведена технологическая схема производства метанола по трехфазному методу на медь-цинковом катализаторе из синтез-газа, полученного газификацией каменного угля, производительностью 650 тыс. т в год.

Очищенный от соединений серы синтез-газ сжимается в компрессоре 1 до давления 3—10 МПа, подогревается в теплообменнике 5 продуктами синтеза до 200—280°C, смешивается с циркуляционным газом и поступает в нижнюю часть реактора 4. Образовавшаяся в реакторе парогазовая смесь, содержащая до 15% метанола, выходит из верхней части реактора, охлаждается последовательно в теплообменниках 5 и 6 и через холодильник-конденсатор 7 поступает в сепаратор 8, в котором от жидкости отделяется циркуляционный газ. Жидкая фаза разделяется в сепараторе на два слоя: углеводородный и метанольный. Жидкие углеводороды перекачиваются насосом 9 в реак-

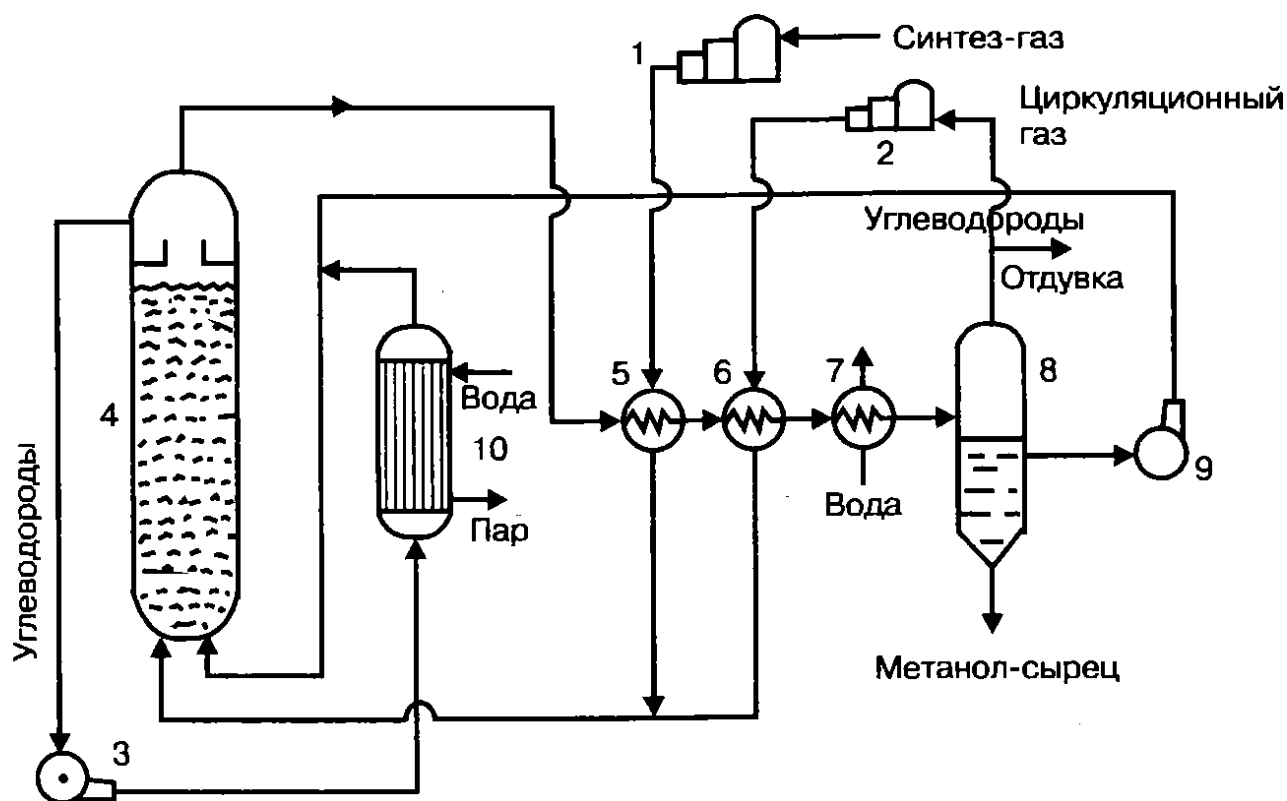


Рис. 12.5. Технологическая схема производства метанола в трехфазной системе:

1 — компрессор, 2 — циркуляционный компрессор, 3, 9 — насосы, 4 — реактор кипящего слоя, 5, 6 — теплообменники, 7 — холодильник-конденсатор, 8 — сепаратор, 10 — котел-утилизатор

тор, соединяясь с потоком углеводородов, проходящих через котел-утилизатор 10. Таким образом жидкая углеводородная фаза циркулирует через реактор снизу вверх, поддерживая режим кипящего слоя тонкодисперсного катализатора в нем, и одновременно обеспечивая отвод реакционного тепла. Метанол-сырец из сепаратора 8 поступает на ректификацию или используется непосредственно как топливо или добавка к топливу.

Разработанный в 70-х годах трехфазный синтез метанола используется в основном, для производства энергетического продукта. В качестве жидкой фазы в нем применяются стабильные в условиях синтеза и не смешивающиеся с метанолом углеводородные фракции нефти, минеральные масла, полиалкилбензолы. К указанным выше преимуществам трехфазного синтеза метанола следует добавить простоту конструкции реактора, возможность замены катализатора в ходе процесса, более эффективное использование теплового эффекта реакции. Вследствие этого установки трехфазного синтеза более экономичны по сравнению с традиционными двухфазными как высокого так и низкого давления. В табл. 12.2 приведены показатели работы установок трех- и двухфазного процесса одинаковой производительности 1800 т/сут.

Таблица 12.2. Показатели работы установок синтеза метанола

Показатель	Тип установки	
	Трехфазная	Двухфазная
Давление, МПа	7,65	10,3
Объемная скорость газа, ч ⁻¹	4000	6000
Отношение циркуляционного газа к исходному синтез-газу	1:1	5:1
Концентрация метанола на выходе, % мол.	14,5	5,0
Мощность, потребляемая аппаратурой, кВт	957	4855
Термический коэффициент полезного действия, %	97,9	86,3
Относительные капитальные затраты	0,77	1,00

12.1.6. Применение метанола и перспективы развития производства

Интенсивное развитие производства метанола (например, в нашей стране оно выросло с 1970 года по 1985 год более, чем в

четыре раза) вызвано многообразием и непрерывным расширением сфер его использования.

Метанол — сырье для многих производств органического синтеза. Основное количество его расходуется на получение формальдегида. Он служит промежуточным продуктом в синтезе сложных эфиров органических и неорганических веществ (диметилтерефталата, метилметакрилата, диметилсульфата), пентаэритрита. Его применяют в качестве метилирующего средства для получения метиламинов и диметиланилина, карбофоса, хлорофоса и других продуктов. Метанол используют также в качестве растворителя и экстрагента, в энергетических целях как компонент моторных топлив и для синтеза метил-трет-бутилового эфира — высокооктановой добавки к топливу. В последнее время наметились новые перспективные направления использования метанола, такие как производство уксусной кислоты, очистка сточных вод, производство синтетического протеина, конверсия в углеводороды с целью получения топлива. В табл. 12.3 представлена структура потребления метанола по основным направлениям в нашей стране и в Западной Европе (данные 1985 года).

Таблица 12.3. Структура потребления метанола, %

Область применения	Наша страна	Западная Европа
Производство формальдегида	34,6	42,4
Производство СК	12,6	—
Производство диметилтерефталата	1,8	4,3
Производство уксусной кислоты	2,0	6,0
Компонент моторного топлива	1,0	6,3
Процессы метилирования	4,7	10,7
Прочие направления использования	43,3	30,3

Возросшая потребность в метаноле вызвала разработку новых перспективных методов его производства. Помимо описанного выше трехфазного синтеза к ним относятся:

— синтез метанола прямым окислением метана воздухом на цинк-никель-кадмиевом катализаторе, позволяющий использовать в качестве сырья природный газ непосредственно из скважин;

— совместное производство из синтез-газа метанола и спиртов $C_2—C_4$ в виде так называемой «спиртовой композиции», используемой как добавка к моторному топливу;

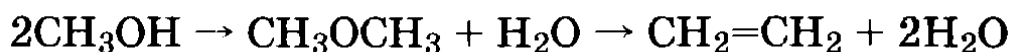
— совместное производство метанола и аммиака на основе конвертированного газа по малоотходным энерготехнологичес-

ким схемам, обеспечивающим рациональное и комплексное использование сырья.

Несмотря на то, что доля метанола используемого на производство моторного топлива в настоящее время еще невелика (см. табл. 12.4), использование его для топливно-энергетических целей стало весьма перспективным. Это обусловлено возможностью получения метанола из любого углеродсодержащего сырья и неограниченными запасами его, что позволяет использовать метанол в качестве полупродукта в производстве синтетического моторного топлива.

Так, например, по технологической схеме «Мобиль» осуществляется следующий цикл: уголь → газификация → метанол → синтетический бензин.

Процесс протекает в две стадии: дегидратация метанола до диметилового эфира и, далее, до алкена:



и последующие превращения алкенов в парафины, циклопарафины и ароматические углеводороды. В качестве катализаторов используются синтетические цеолиты.

12.2. Производство этанола

12.2.1. Технологические свойства и применение этанола

Этанол (метилкарбинол, этиловый спирт) — бесцветная подвижная жидкость с жгучим вкусом и характерным запахом. Температура кипения этанола 78,4°C, температура плавления –114,15°C, плотность 0,794 т/м³. Этанол смешивается во всех отношениях в водой, спиртами, глицерином, диэтиловым эфиром и другими органическими растворителями. С некоторыми из них (водой, бензолом, этилацетатом, хлороформом) он образует азеотропные смеси различного состава. Азеотропная смесь с водой, содержащая 95,6% об. этанола, кипит при постоянной температуре 78,1°C. Поэтому, для получения безводного («абсолютного») этанола в промышленности используют специальные методы его обезвоживания, например, абсолютирование бензолом. Этанол образует алкоголяты с солями кальция и магния, например: $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Температура самовоспламенения этанола составляет 422,8°C. С воздухом пары его образуют взрывчатые смеси с температурой вспышки 13,0°C в достаточно узких пределах взрываемости: нижний 3,28% об. и верхний 18,95% об. Этанол обладает наркотическим действием, ПДК этанола равна 1000 мг/м³. Дли-