

**КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И НЕФТЕГАЗОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**  
*Кафедра высоковязких нефтей и природных битумов*

**Р.А. Кемалов, А.Ф. Кемалов**

**ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ**  
**МЕТАНОЛА**

**Учебное пособие**

**Казань – 2016**

**УДК 66.661.721**  
**ББК 24.23**

*Принято на заседании кафедры высоковязких нефтей и природных битумов  
Протокол № 3 от 1 октября 2015 года*

**Рецензенты:**

доктор химических наук, профессор, академик РТ,  
генеральный директор ОАО Всероссийский научно – исследовательский  
институт углеводородного сырья (ВНИИУС)

**Мазгаров А.М.**

кандидат химических наук,  
доцент кафедры высоковязких нефтей и природных битумов КФУ

**Гайнуллин В.И.**

**Кемалов Р.А.**

**Технологии получения и применения метанола**

Р.А.Кемалов, А.Ф. Кемалов. – Казань: Казан. ун-т, 2016. – 167 с.

Учебное пособие содержит общие сведения о производстве метанола, описывает физико-химические основы производства метанола и основные закономерности процесса синтеза метанола, дает информацию о рынке метанола в свете мировых тенденций.

Данное учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлению 21.03.01; 21.04.01 «Нефтегазовое дело», изучающих дисциплины: «Технологии облагораживания и переработки нефтяных и нефтезаводских газов», «Технологии производства топлив, масел и углеродных материалов», «Технология комплексного освоения высоковязких нефтей и природных битумов», «Промышленная экология и рациональное использование природных ресурсов», «Основные технологии и технологические комплексы нефтегазового производства», «Сбор и хранение нефти и газа», «Курсовая работа по направлению», «Моделирование и проектирование технологических процессов комплексного освоения высоковязких нефтей и природных битумов», «Проектирование процессов и аппаратов топливно - энергетического комплекса», «Методология проектирования и управление проектами в нефтегазовой отрасли», «Инженерная защита окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», а также для научных сотрудников, занимающихся научными изысканиями в этой области, инженерно-технических и научных работников, занятых в нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности.

© Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф.

© Казанский университет, 2016

## Оглавление

Введение	5
1. Сырье для производства метанола	8
2. Физико – химические основы производства метанола	10
3. Основные закономерности процесса синтеза метанола	13
4. Катализаторы синтеза метанола	16
4.1. Катализаторы для синтеза метанола при высоком давлении	16
4.2. Катализаторы для синтеза метанола при низком давлении	19
5. Описание химико – технологической схемы получения метанола	22
6. Хранение и транспортировка метанола	26
7. Метанол: обзор технологий	28
7.1. Каталитический синтез метанола на основе оксида углерода и водорода	28
7.1.1. Историческая справка	28
7.1.2. Современные технологические тенденции синтеза метанола	29
7.2. Отечественные разработчики технологических схем синтеза метанола, в том числе применяемых в странах СНГ	35
7.2.1 Johnson Matthey (ICI)	36
7.2.2. Methanol Casale	37
8. Метанол: технология производства и сферы применения	38
8.1. Свойства продукта и технические характеристики	39
8.2. Области применения метанола	40
8.3. Экология	41
9. Обзор современных катализаторов синтеза метанола	42
9.1. Катализаторы компании «Johnson Matthey Catalysts»	43
9.2. Катализаторы «Sud-Chemie» AG	44
9.3. Катализаторы фирмы «Haldor Topsoe»	46
9.4. Производство катализаторов синтеза метанола в СНГ	50
10. Технологии производства метанола: современные тенденции	52
10.1 Современные тенденции в области технологий производства метанола	53

11. Технологии производства метанола: синергетический способ	57
12. Установки метанол из газа	94
12.1. Мини установка: метанол из газа на УКПГ	94
12.2. Метанольный проект «НОВАТЭКА»	98
12.3. Презентация Мини установки: «Метанол из газа на УКПГ»	
13. Получение водородсодержащего газа из метана и метанола в микрореакторах	107
14. Энергоэффективная каталитическая технология утилизации попутного нефтяного газа	109
15. Получение газообразного водорода из метанола	113
16. Превращение CO <sub>2</sub> в метанол	115
17. Российский и казахстанский рынок метанола в свете мировых тенденций	117
17.1. География производства	117
17.2. Новые проекты РФ	118
17.3. Российское производство	120
17.4. Переработка метанола в РФ	121
18. Совместная конверсия метанола и углеводородов C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> на катализаторах кислотного- основного типа	123
18.1 Изучение процесса синтеза метил-трет-бутилового эфира на сульфированных ионообменных смолах	127
18.2 Исследование процесса совместной конверсии метанола и пропан-бутана на цеолитных катализаторах	133
19. Технология очистки лёгкого углеводородного сырья от примесей метанола	144
20 Российские перспективы.....	165
7.6. Метаноловая экономика в Республике Казахстан.....	39
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	41

## ВВЕДЕНИЕ

Метанол (метиловый спирт) является одним из важнейших по значению и масштабам производства органическим продуктом, выпускаемым химической промышленностью. Впервые метанол был найден в древесном спирте в 1661 г., но лишь в 1834 г. был выделен из продуктов сухой перегонки древесины Думасом и Пелиготом. В это же время была установлена его химическая формула.

Способы получения метилового спирта могут быть различны: сухая перегонка древесины, термическое разложение формиатов, гидрирование метилформиата, омыление метилхлорида, каталитическое неполное окисление метана, каталитическое гидрирование окиси и двуокиси углерода.

До промышленного освоения каталитического способа метанол получали в основном сухой перегонкой древесины. «Лесохимический метиловый спирт» загрязнен ацетоном и другими трудноотделимыми примесями. В настоящее время этот метод получения метанола практически не имеет промышленного значения. По причинам технического и главным образом экономического характера промышленное развитие получил метод синтеза метанола из окиси углерода и водорода.

В 1913 г. был разработан синтетический способ получения метанола из окиси углерода и водорода на цинк-хромовом катализаторе при давлении 250—350 кгс/см<sup>2</sup>. Позднее, в 1923 г. этот процесс был осуществлен в Германии в промышленном масштабе и в дальнейшем интенсивно развивался, и совершенствовался.

История развития отечественного промышленного синтеза метанола началась в 1934 г. выпуском ~30 т/сут. метанола на двух небольших агрегатах Новомосковского химического комбината. Сырьем для производства метанола служил водяной газ, полученный газификацией кокса. В настоящее время основное количество метанола вырабатывается на базе природного газа. Процесс синтеза осуществляется при 250-300 кгс/см<sup>2</sup> и 380 °С.

В соответствии с Директивами XXIV съезда КПСС об ускоренном развитии химической промышленности и расширении ассортимента химической продукции производство метанола, являющееся в настоящее время крупнотоннажным производством, растет бурными темпами. Выпуск метанола за указанный период значительно превышал темпы роста производства многих продуктов химической промышленности. Увеличение выпуска метанола проводилось путем интенсификации процесса, расширения существующих и строительства новых производств. В дальнейшем выпуск будет расти в результате строительства крупных однолинейных установок с использованием турбоциркуляционных компрессоров вместо поршневых машин и применения новых катализаторов, позволяющих проводить процесс при относительно низком давлении (50-150 кгс/см<sup>2</sup>). Бурный рост производства метанола обусловлен постоянно возрастающим многообразием сфер его применения. Метанол является сырьем для получения таких продуктов как формальдегид (около 50% от всего выпускаемого метанола), синтетический каучук (~11%), метиламин (~9%), а также диметилтерефталат, метилметакрилат, пентаэритрит, уротропин. Его используют в производстве фотопленки, аминов, поливинилхлоридных, карбамидных и ионообменных смол, красителей и полупродуктов, в качестве растворителя в лакокрасочной промышленности. В большом количестве метанол потребляют для получения различных химикатов, например, хлорофоса, карбофоса, хлористого и бромистого метила и различных ацеталей.

Предприятия по выпуску метанола размещены в различных экономических районах страны, поэтому и виды используемого сырья различны. Наиболее дешевый метанол получают при использовании в качестве сырья природного газа. Это и стимулирует перевод предприятий метанола на природный газ. Несмотря на достигнутые успехи, производство метанола продолжает совершенствоваться. Разрабатываются более активные и селективные катализаторы, а также совершенствуются цинк-хромовые катализаторы, методы получения и подготовки исходного технологического газа, аппаратное оформление процесса.

Более полно используется тепло, выделяющееся при синтезе метанола. Разрабатываются технологические схемы на основе прогрессивной техники. Новые мощные агрегаты синтеза метанола производительностью до 30 тыс. т/г в энергетическом отношении будут автономны — для ведения процесса практически не потребуется подводить извне энергию и пар. Одновременно с созданием крупных одноагрегатных установок с использованием низкотемпературных катализаторов в мировой практике имеются примеры создания крупных агрегатов, работающих при высоком давлении (250 - 350 кгс/см<sup>2</sup>). Однако в мировой и отечественной практике ввиду технико-экономических преимуществ намечается развитие схем производства метанола при низком давлении 50-150 кгс/см<sup>2</sup>.

## 1. Сырье для производства метанола

Технологический исходный газ для синтеза метанола получается в результате конверсии (превращения) углеводородного сырья: природного газа, синтез-газа после производства ацетилена, коксового газа, жидких углеводородов (нефти, мазута, легкого каталитического крекинга) и твердого топлива (угля, сланцев).

Исходный газ для синтеза метанола можно получить почти из всех видов сырья, которые используют при получении водорода, например, в процессах синтеза аммиака и гидрирования жиров. Поэтому производство метанола может базироваться на тех же сырьевых ресурсах, что и производство аммиака. Использование того или иного вида сырья для синтеза метанола определяется рядом факторов, но прежде всего его запасами и себестоимостью в выбранной точке строительства. В соответствии с реакцией образования метанола:



В исходном газе отношение водорода к окиси углерода должно составлять 2:1, то есть теоретически необходимо, чтобы газ содержал 66,66 объемн.%  $\text{H}_2$  и 33,34 объемн.%  $\text{CO}$ . В производственных условиях синтез метанола осуществляют по циркуляционной схеме при отношении  $\text{H}_2$  :  $\text{CO}$  в цикле выше стехиометрического. Поэтому необходимо иметь избыток водорода в исходном газе, т. е. отношение  $\text{H}_2$ :  $\text{CO}$  в нем обычно поддерживают в пределах 1,5 - 2,25.

При содержании значительных количеств двуокиси углерода в исходном газе отношение реагирующих компонентов целесообразно выражать соотношением  $(\text{H}_2 - \text{CO}_2) : (\text{CO} + \text{CO}_2)$ . Это соотношение учитывает расход водорода на реакции восстановления окиси и двуокиси углерода. В исходном газе оно должно быть несколько выше стехиометрического для обеих реакций и равно 2,15 - 2,25. Величина соотношения  $(\text{H}_2 - \text{CO}_2) : (\text{CO} + \text{CO}_2)$  не определяет концентрации двуокиси углерода в исходном газе. Количество  $\text{CO}_2$  может быть различным в зависимости от метода получения газа, также условий синтеза (давление, температура, состав катализатора синтеза метанола) и изменяется от 1,0 до 15,0 объемн.%.



Природный и попутный газы представляют наибольший интерес как с экономической точки зрения, так и с точки зрения конструктивного оформления процесса подготовки исходного газа (конверсия, очистка и компримирование). Кроме того, они содержат меньше нежелательных примесей, чем газы, полученные газификацией твердого топлива.

Состав природного газа в зависимости от месторождения различен. Основным компонентом природного газа является метан. Наиболее значительно меняется содержание гомологов метана (этан, пропан, бутан) и инертных газов.

Большинство крупных производств метанола базируется на использовании природного газа. Для получения исходного газа, углеводородное сырье подвергают конверсии различными окислителями — кислородом, водяным паром, двуокисью углерода и их смесями. В зависимости от используемых видов окислителей или их смесей различают следующие способы конверсии: паро-углекислотная при атмосферном или повышенном давлениях, паро-углекислотная с применением кислорода, высокотемпературная и паро-углекислородная газификация жидких или твердых топлив. Выбор окислителя или их комбинации определяется назначением получаемого исходного газа (для синтеза метанола на цинк-хромовом или медьсодержащем катализаторах) и технико-экономическими факторами. В качестве сырья для производства метанола используют также синтез-газ после производства ацетиленом методом окислительного пиролиза (на 1 т ацетиленом обычно образуется до 10000 м<sup>3</sup> газа). Этот газ содержит водород и окись углерода в соотношениях, близких к стехиометрическому для реакции синтеза метанола. Остаточный, метан является нежелательной примесью, поэтому до поступления в отделение синтеза газ проходит и каталитическую конверсию. При использовании в качестве сырья для получения исходного газа твердого топлива (кокса и полукокса) последнее подвергают газификации водяным паром. Кроме кокса, газификации могут подвергаться антрацит, сланцы, бурые угли, мазут и нефть. Процессы газификации проводят при атмосферном или при повышенном давлении.

По технологическим принципам процессы газификации разделяют на циклические и непрерывные. Получение исходного газа таким способом в настоящее время устарело. Отметим лишь, что практически при любом режиме газификации отношение  $H_2:CO$  в конвертированном газе меньше теоретического. Поэтому часть газа после очистки от примесей направляют на конверсию окиси углерода водяным паром.

Коксовый газ, получаемый в процессе коксования каменных углей, содержит значительное количество метана (до 19 - 25%), у непредельных соединений и большое количество различных примесей. От некоторых из них (смолы, аммиак, бензол, нафталин и др.) газ очищают на коксохимических заводах.

## 2. Физико-химические основы производства метанола

Метиловый спирт, метанол  $CH_3OH$  является простейшим представителем предельных одноатомных спиртов. В свободном состоянии в природе встречается редко и в очень небольших количествах (например, в эфирных маслах). Его производные, наоборот, содержатся во многих растительных маслах (сложные эфиры), природных красителях, алкалоидах (простые эфиры) и т. д. При обычных условиях это бесцветная, легколетучая, горючая жидкость, иногда с запахом, напоминающим запах этилового спирта. На организм человека метанол действует опьяняющим образом и является сильным ядом, вызывающим потерю зрения и, в зависимости от дозы, смерть.

Физические характеристики метанола при нормальных условиях. следующие:

Молекулярный вес .....	32,04
Плотность, г/см <sup>3</sup> .....	0,8100
Вязкость, мПа·с .....	0,817
Температура кипения, °С .....	64,7
Температура плавления, °С .....	-97,68
Теплота парообразования, ккал/моль.....	8,94

Теплота сгорания, ккал/моль

жидкого .....173,65

газообразного.....177,40

Плотность и вязкость метанола уменьшаются при повышении температуры таким образом:

Температура, °С	-40	-20	0	20	40	60
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,8470	0,8290	0,8100	0,7915	0,7740	0,7555
Вязкость, мПа.с	1,750	1,160	0,817	0,597	0,450	0,350

Метанол при стандартных условиях имеет незначительное давление насыщенных паров. При повышении температуры давление насыщенных паров резко увеличивается. Так, при увеличении температуры с 10 до 60 °С давление насыщенных паров повышается от 54,1 до 629,8 мм рт. ст., а при 100 °С, которое составляет 2640 мм рт. ст. углеводородами. Он хорошо поглощает пары воды, двуокись углерода и некоторые другие вещества.

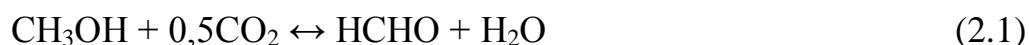
Следует указать на способность метанола хорошо растворять большинство известных газов и паров. Так, растворимость гелия, неона, аргона, кислорода в метаноле при стандартных условиях выше, чем растворимость их в ацетоне, бензоле, этиловом спирте, циклогексане и т. д. Растворимость всех этих газов при разбавлении метанола водой уменьшается. Высокой растворимостью газов широко пользуются в промышленной практике, применяя метанол и его растворы в качестве поглотителя для извлечения примесей из технологических газов.

Свойства растворов метанола в смеси с другими веществами значительно отличаются от свойств чистого метилового спирта. Интересно рассмотреть изменение свойств системы метанол—вода. Температура кипения водных растворов метанола закономерно увеличивается при повышении концентрации воды и давления. Температура затвердевания растворов по мере увеличения концентрации метанола понижается: -54 °С при содержании 40% CH<sub>3</sub>OH и — 132°С при 95% CH<sub>3</sub>OH.

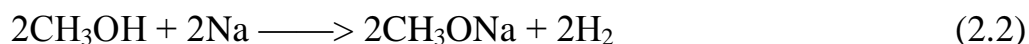
Плотность водных растворов метанола увеличивается при понижении температуры и почти равномерно уменьшается с увеличением концентрации метанола от плотности воды до плотности спирта при измеряемой температуре. Зависимость вязкости от концентрации метанола имеет при всех исследованных температурах максимум при содержании  $\text{CH}_3\text{OH}$  около 40%. В точке максимума вязкость раствора больше вязкости чистого метанола.

Метанол смешивается во всех отношениях со значительным числом органических соединений. Со многими из них он образует азеотропные смеси — растворы, перегоняющиеся без изменения состава и температуры кипения, т. е. без разделения. К настоящему времени известно свыше 100 веществ, в числе которых имеются и соединения, обычно присутствующие в метаноле-сырце. К этим веществам, например, относятся ацетон, метилацетат, метилэтилкетон, метилпропионат и некоторые другие. Необходимо отметить, что азеотропные смеси с содержанием таких соединений, как метилэтилкетон, метилпропионат, пропилформиат, изобутилформиат и ряд других имеют температуру кипения, близкую к температуре кипения чистого метанола (62 - 64,6 °C).

Метанол сочетает свойства очень слабого основания и еще более слабой кислоты, что обусловлено наличием алкильной и гидроксильной групп. При окислении метанола кислородом в присутствии катализатора образуется формальдегид:



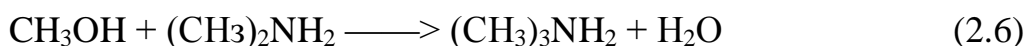
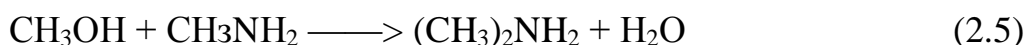
На этой реакции основан широко применяемый в промышленности метод получения формальдегида, который используют в производстве пластических масс. При действии щелочей металлов водород гидроксильной группы метанола замещается с образованием алкоголята



который стоек только в отсутствие воды, так как вода омыляет его до метанола и щелочи:



С аммиаком метанол образует метиламины:



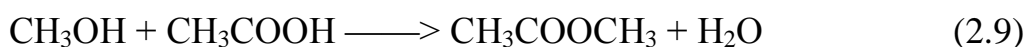
Эти реакции протекают в паровой фазе в присутствии катализаторов при 370 - 400 °С и повышенных давлениях.

Дегидратацией на катализаторе при повышенных температурах получают диметиловый эфир:  $2\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  (2.7)

При взаимодействии метанола и минеральных кислот образуются сложные эфиры. Этот процесс называется этерификацией, и его широко используют в промышленной практике для получения различных метиловых эфиров — метилхлоридов, метилбромидов, метилнитратов, метилсульфатов и др.:



Органические кислоты также реагируют с метанолом с образованием сложных эфиров:



### 3. Основные закономерности процесса синтеза метанола

Равновесие реакции образования метанола. Процесс получения метанола основан на взаимодействии водорода и окиси углерода:



Реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлениях.

В соответствии с законом действующих масс скорость любой химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Тогда скорости прямой и обратной реакций выразятся уравнениями

$$v_1 = k_1 [\text{H}_2]^2 [\text{CO}] \quad v_2 = k_2 [\text{CH}_3\text{OH}] \quad (3.2)$$

где  $[\text{H}_2]$ ,  $[\text{CO}]$  и  $[\text{CH}_3\text{OH}]$  — концентрации водорода, окиси углерода и метанола;  $k_1$ ,  $k_2$  - константы скорости прямой и обратной реакций, значения которых зависят от температуры.

При условии равновесия скорости прямой и обратной реакций становятся равными:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[CH_3OH]}{[H_2]^2[CO]} \quad (3.3)$$

$k_1 [H_2]^2 [CO] = k_2 [CH_3OH]$ , где  $K$  - константа равновесия реакции.

Значение константы равновесия необходимо для расчета равновесного выхода метанола. Равновесный выход - это теоретический максимальный выход метанола, который может быть получен из водорода и окиси углерода, взятых при данных концентрациях, температуре и давлении процесса. Константу равновесия можно определить, как теоретическим, так и экспериментальным путем. Константа равновесия может быть представлена в различных единицах измерения.

*Давление.* В технических расчетах обычно пользуются выражением константы равновесия через парциальное давление компонентов.

При повышении давления и понижении температуры равновесие сдвигается в сторону увеличения выхода метанола.

В промышленных условиях синтез метанола осуществляется из газовой смеси, содержащей кроме водорода и окиси углерода также двуокись углерода. Поэтому при расчете равновесия синтеза метанола из смеси газов

$H_2—CO—CO_2$  необходимо учитывать следующую реакцию:



Равновесный выход метанола, степень превращения окиси и двуокиси углерода в значительной мере меняются в зависимости от давления, температуры, отношения  $H_2: CO$  и содержания двуокиси углерода в газе.

При повышении давления выход метанола почти прямо пропорционально увеличивается и резко возрастает степень превращения окиси и двуокиси углерода (при  $380^\circ C$ ):

Давление, кгс/см <sup>2</sup>	50	100	200	300	400
Выход $CH_3OH$ , объемн. %	0,37	1,56	5,54	9,31	11,68

Следует заметить, что с увеличением давления более резкий рост равновесного выхода метанола наблюдается при повышенных температурах. Так, при изменении давления от 50 до 300 кгс/см<sup>2</sup> равновесный выход метанола при 280 °С увеличивается в 2,4 раза, а при 380 °С — в 2,3 раза (отношение Н<sub>2</sub> : СО = 4 : 1).

*Температура.* С повышением температуры равновесный выход метанола понижается. Наиболее резкое понижение наблюдается при температурах выше 340°С. В этих условиях (при 300 кгс/см<sup>2</sup>) начинает снижаться степень превращения окиси и двуокиси углерода в метанол, причем более резко окиси углерода:

Температура, °С	250	300	340	360	380	400
Выход метанола, объемн. %.	15,44	14,81	12,88	11,37	9,31	7,40
Степень превращения, %						
СО	99,75	97,20	87,52	78,96-	66,19	53,29
СО <sub>2</sub>	98,00	89,80	77,00	71,50	66,61	64,00

При давлении 50 кгс/см<sup>2</sup> и повышении температуры от 180 с 300 °С равновесный выход метанола снижается более чем в 7 раз (отношение Н<sub>2</sub> :СО=3,6, содержание двуокиси углерода 6,0 объемн. %).

При этом степень превращения окиси и двуокиси углерода в метанол уменьшается с 75,3 до 14,6%. При повышении отношения Н<sub>2</sub>:СО степени превращения окиси и двуокиси углерода возрастают, причем степень превращения СО<sub>2</sub> в большей мере, а равновесный выход метанола снижается. Влияние отношения Н<sub>2</sub> : СО на равновесны выход метанола определено для такого состава газа: 1,25 объемн.% СО<sub>2</sub>; 84,8 объемн. %); 13,95 объемн. % (СI+Nz). При 300 кгс/см<sup>2</sup> и 380 °С равновесный выход метанола и степень превращения окислов углерода в зависимости от отношения Нг: СО меняются следующим образом:

Отношение Н <sub>2</sub> :СО	2	4	8	10	14
Выход СН <sub>3</sub> ОН, объемн. %	17,25	13,80	8,39	7,05	5,40

Степень превращения, %

CO	44,50	60,39	66,85	67,80	67,97
CO <sub>2</sub>	19,50	45,71	70,52	76,15	82,39

При увеличении содержания окиси углерода в газе, т. е. уменьшении отношения  $\text{H}_2$ : CO, равновесный выход метанола возрастает пропорционально при 50 кгс/см<sup>2</sup> и 6 объемн. % CO<sub>2</sub>). Так, при 8 объемн. % CO, равновесный выход метанола составляет 5,71 объемн. %, при 16 объемн. % CO - 11,41 объемн. %, а при 24 объемн. % CO - 16,82 объемн. % CH<sub>3</sub>OH.

*Двуокись углерода.* Реакция восстановления двуокиси углерода водородом до окиси углерода в промышленных условиях синтеза метанола протекает практически до равновесного состояния, и пренебрегать ею при расчете равновесных выходов метанола нельзя. При повышении содержания двуокиси углерода в газе равновесный выход метанола меняется незначительно. Степень превращения окислов углерода в метанол при этом снижается с 42,2% при 6 объемн.% CO<sub>2</sub> до 32,7% при 12 объемн.% CO<sub>2</sub>.

## 4. Катализаторы синтеза метанола

### 4.1. Катализаторы для синтеза метанола при высоком давлении

Для синтеза метанола при высоком давлении (25-35 МПа) в основном применяют катализаторы на основе оксида цинка, активированного оксидом хрома. Известно много составов катализатора, однако до сих пор не найдена ни одна другая оксидная основа с такой же удельной производительностью, как у оксида цинка. В сравнении с медьоксидными катализаторами, применяемыми при синтезе низкого давления, цинк-оксидные катализаторы требуют более высоких температур синтеза (350-400 °С), но зато значительно менее чувствительны к сере.

В определенных условиях оксид цинка сам по себе обладает каталитической активностью, но чаще всего применяют оксид цинка, активированный хромовой кислотой, поскольку активность такой композиции значительно выше.



Оксид цинка должен присутствовать в избытке — его отношение к оксиду хрома должно быть  $\approx 4:1$ .

На практике применяют содержание оксида хрома 10 - 30% (масс).

Для основных разновидностей катализаторов этого типа были обнаружены отчетливые различия при отдельной адсорбции водорода и оксида углерода. В присутствии обоих компонентов наблюдается усиление их адсорбции, которое зависит еще и от температуры. Адсорбцию можно рассматривать как меру активности этих катализаторов. В общем адсорбция мало меняется под влиянием обычных промоторов; в основном их роль сводится к повышению числа активных центров.

Как уже говорилось, оксид хрома действует преимущественно как промотор и проявляет лишь незначительную каталитическую активность. В качестве промотирующих добавок были также предложены оксиды алюминия, тория, циркония, тантала и ванадия, однако все они менее эффективны, чем оксид хрома.

Можно выделить два основных вида промоторов:

а) внутрискристаллитные—располагающиеся внутри кристаллической решетки ZnO; к ним относятся, например, оксиды железа, кальция или магния;

б) межкристаллитные — располагающиеся вне решетки ZnO; к ним относится оксид хрома.

*Активность* оксида цинка, промотивированного оксидом хрома, сильно зависит от способа приготовления катализатора. Так, активность является функцией температуры разложения исходных цинксодержащих соединений. На активность влияет также структура зерен катализатора: активность растет с уменьшением размера частиц, а оксид хрома как раз и препятствует росту кристаллов ZnO.

*Активность катализаторов* резко снижается при образовании кристаллических шпинелей, чему благоприятствуют высокие температуры (400-500 °C), при которых происходит рекристаллизация. К этому приводит также так называемый эффект спекания, обусловленный недостаточно быстрым отводом выделяющегося тепла при восстановлении  $\text{Cr}^{6+}$  в  $\text{Cr}^{3+}$ .

При таком восстановлении из решетки гидроксихромата цинка удаляются водород и кислород. Если температура слишком высока, через некие промежуточные фазы происходит образование нежелательной шпинели  $ZnCr_2O_4$ . В ходе предварительного «формирования» свежих метанольных катализаторов получают нестабильные формы, переходные между цинкхроматами и цинкхромовыми шпинелями, а, как уже отмечалось, образования неактивных кристаллических шпинельных форм необходимо избегать.

*Производительность катализаторов* можно менять, изменяя объемную скорость подачи исходного газа и концентрацию оксида углерода в нем. С возрастанием объемной скорости производительность катализатора растет, но после прохождения максимума снова падает. Она растет также с повышением концентрации CO в газе. Обычная производительность катализаторов, используемых в синтезе при высоком давлении, составляет 1-2 кг метанола на 1 л катализатора в час.

*Срок службы катализаторов* зависит от чистоты исходного газа, от избытка водорода в нем и от степени отклонения рабочей температуры в ходе пробега от оптимальной. При высоких концентрациях оксида углерода (16-18%) в циркуляционном газе срок службы составляет примерно полгода, а в общем-то он достигает двух и более лет. Часто вынуждены прекращать пробег не из-за падения активности катализатора, а из-за возрастания гидравлического сопротивления реактора.

Катализатор в ходе пробега может потерять прочность и покрыться углеродом. Частицы катализатора при этом спекаются и слипаются в более крупные куски, в связи с чем подача необходимого количества газа делается невозможной, и остановка реактора становится неизбежной. Покрытые углеродом, но еще сохранившие активность катализаторы можно прокалить, размолоть и снова стаблетировать. При выгрузке отработанного катализатора из реактора необходимо учитывать опасность самовозгорания катализаторной пыли. Регенерация дезактивированных катализаторов невозможна. Предложено большое число оксидных цинк-хромовых катализаторов с добавками оксида меди. Однако в синтезе высокого давления они применения не нашли, потому что обладают высокой активностью только в начальный период пробега.

## 4.2. Катализаторы для синтеза метанола при низком давлении

Предпосылкой промышленного осуществления синтеза метанола при низких давлениях ( $\approx 5$  МПа) является наличие катализатора, который, как должен обладать высокой активностью при относительно низких температурах. С давних времен известно, что медьсодержащие катализаторы значительно более активны, чем цинк-хромовые. Такие медьсодержащие катализаторы были исследованы еще в 30-е годы с целью их использования в промышленном синтезе метанола. В некоторых публикациях они именуются как «катализаторы Бласяка».

Нельзя не упомянуть многочисленные ранние работы (1928-38 гг.) по синтезу метанола на медь-цинковых и медь-магниевых катализаторах. Однако введение этих катализаторов в промышленную практику оказалось в те годы безуспешным, так как срок их службы был коротким. Это было обусловлено главным образом очень малой стабильностью катализаторов к каталитическим ядам (сера, хлор, фосфор, карбонилы металлов), а также их заметной чувствительностью к колебаниям температуры.

Оксидные цинк-хромовые катализаторы, используемые в синтезе высокого давления, проявляют сравнительно высокую стабильность против действия серы. В свежем газе, идущем на синтез метанола, вполне допустимы концентрации  $\text{H}_2\text{S}$ , равные  $30 \text{ млн}^{-1}$  и выше. Напротив, для медных катализаторов содержание каталитических ядов в расчете на  $\text{H}_2\text{S}$  ограничивают величиной  $1 \text{ млн}^{-1}$ . Лишь с появлением новых процессов очистки газа, например, процесса Rectisol, стало возможным снижать содержание сернистых соединений в синтез-газе до  $0,1 \text{ млн}^{-1}$  и благодаря этому достигать срока службы катализатора 3 года и более.

Другой причиной быстрой дезактивации медных катализаторов следует считать рекристаллизацию меди при слишком высоких температурах. В условиях синтеза метанола медь в катализаторе находится в металлическом состоянии. Точка Таммана (т. е. минимальная температура, при которой замечается подвижность атомов Си в кристаллической решетке) равна  $\approx 190 \text{ C}$ .

По этой причине максимально допустимая температура синтеза на медьсодержащих катализаторах равна 270°C. При более высоких температурах наступает быстрая дезактивация катализаторов вследствие рекристаллизации меди. Первая успешная попытка использовать медьсодержащие катализаторы при промышленном синтезе метанола была предпринята на химическом комбинате в г. Освенцим в Польской Республике.

Катализатор готовили, осаждая разбавленный раствор солей меди и цинка алюминатом натрия при 85 °С, причем старались возможно полнее удалять щелочь из осадка после фильтрования.

Приготовленный катализатор имел следующий состав: 62,5% (масс.) CuO, 25% (масс.) ZnO, 7,5% (масс.) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 5,0% (масс.) H<sub>2</sub>O. Катализатор эксплуатировали в трубчатом реакторе, охлаждаемом теплоносителем Даутерм А (азеотропная и эвтектическая смесь 73% дифенилоксида и 27% дифенила) при относительно высокой температуре и давлении (220-300°C и 15-25 МПа). Рециркуляцию отходящего газа не применяли: на катализатор прямо поступала смесь водяного газа и конвертированного природного газа. Производительность катализатора в таких условиях составляла 1,25 т метанола на 1 м<sup>3</sup> катализатора в час. Срок службы катализатора при содержании серы в синтез-газе, равном 1-2 мг S/м<sup>3</sup>, составил всего 3-5 месяцев. Уже давно на основе термодинамических и кинетических данных было установлено, что медьсодержащие катализаторы, в противоположность цинк-хромовым, обеспечивают оптимальный выход метанола в присутствии 4,5-5,5% (об.) CO<sub>2</sub> и при соотношении H<sub>2</sub> : CO в синтез-газе ≈ 3,5 : 1.

После 1959 г. начался новый период в развитии медьсодержащих катализаторов, который завершился промышленным и экономически эффективным синтезом метанола при низких давлениях и температурах. Разработанные почти одновременно фирмами ICI в Биллинхэме и Lurgi во Франкфурте-на-Майне медьсодержащие катализаторы были успешно применены в промышленном синтезе метанола при низком давлении. Каталитические системы имели, в соответствии с патентными данными, следующий состав (% ат.):

Таблица 4.1 - Характеристики каталитических систем

Элемент	Катализатор ICI	Катализатор Lurgi
Cu	25—90	30—80
Zn	8—60	10—50
Cr	2—30	—
V	—	1—25
Mn	—	10—50

Различные фирмы пытались оптимизировать медь-цинковую каталитическую систему в отношении ее активности и термической стабильности. Ниже приведены не претендующие на полноту результаты этой оптимизации.

Таблица 4.2 – Сравнительные результаты оптимизации

Фирма	Компоненты каталитической системы
ICI	Cu, Zn и Cr
	Cu, Zn и Al
Lurgi	Cu, Zn и Cr
	Cu, Zn, Mn и V
BASF	Cu, Zn, Mn и Cr; Cu, Zn, Mn, Al
	и Cr; Cu, Zn, Mn и Al; Cu, Zn и Al
CCI	Cu, Zn и Al
Shell	Cu, Zn и Ag
Mitsubishi	Cu, Zn и Cr

Оптимальный катализатор получается не только за счет изменения состава, решающее значение может иметь способ приготовления. В общем случае рассматриваемые медьсодержащие катализаторы приготавливают, совместно осаждая компоненты из более или менее разбавленных растворов солей. Чрезвычайно важно поддерживать при осаждении заданные температуру и pH. После высушивания и прокаливания отфильтрованного осадка полученную катализаторную массу формуют в таблетки нужной величины.

Перед вводом в эксплуатацию катализатор необходимо восстановить, т. е. перевести оксид меди в каталитически активную металлическую форму. Поскольку восстановление  $\text{CuO}$  протекает с большим выделением тепла, для сохранения возможно более высокой активности катализатора следует избегать его перегрева и вести восстановление в потоке инертного газа при небольших концентрациях водорода. После такого осторожного восстановления необходимость в стадии «формирования» отпадает.

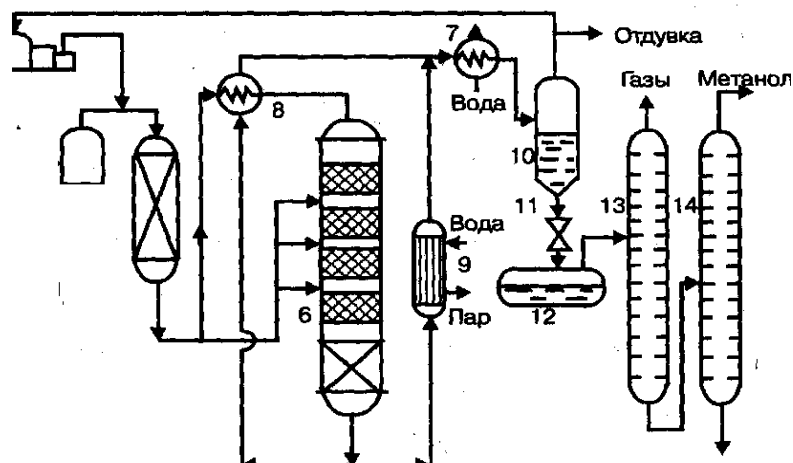
## **5. Описание химико- технологической схемы получения метанола**

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.

Вследствие большого объема производства и весьма крупных капитальных затрат в производстве метанола сейчас используют все три типа технологических процессов. На рис. 5.1 представлена технологическая схема производства метанола при низком давлении на цинк-медь-алюминиевом катализаторе из синтез-газа состава:  $\text{H}_2$  - 67%,  $\text{CO}$  - 22%,  $\text{CO}_2$  - 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.



### Высшие спирты

Рис. 5.1. 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

### Описание технологической схемы.

Циркуляционный газ 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 дожигается 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 также сжигаются. Полученный товарный метанол с выходом 95% имеет чистоту 99,95%.

На рис. 5.2. 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.

Описание технологической схемы (рис. 5.1). 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 реактор, соединяясь с потоком углеводородов, проходящих через котел-утилизатор 10.



## Циркуляционный газ

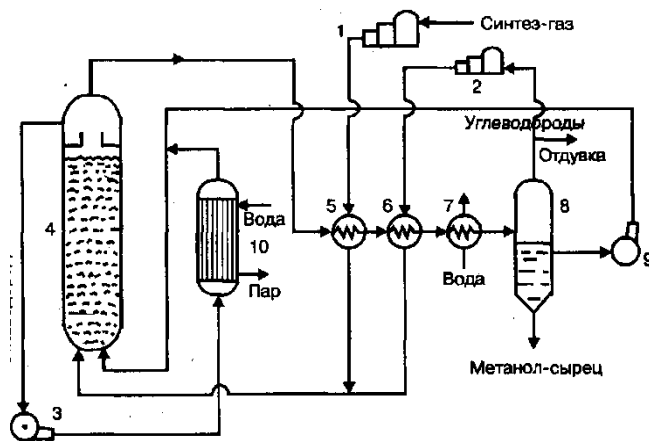


Рис. 5.2. Технологическая схема производства метанола в трехфазной системе: 1 - компрессор, 2 - циркуляционный компрессор, 3,9 - насосы, 4 - реактор кипящего слоя, 5,6 - теплообменники, 7 - холодильник-конденсатор, 8 - сепаратор, 10 - котел-утилизатор

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. 5.1 приведены показатели работы установок трех- и двухфазного процесса одинаковой производительности 1800 т/сут.

Таблица 5.1 - Показатели работы установок синтеза метанола

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

## 6. Хранение и транспортировка метанола

Для хранения больших количеств метанола пригодны обычные емкости-хранилища с плоскими днищами. Они должны быть оборудованы необходимыми защитными приспособлениями, поскольку продукт легко воспламеняется.

В качестве конструкционных материалов для хранилищ пригодны обычные углеродистые стали. Конечно, необходимо учитывать, что обводненный метанол может вызывать их коррозию, ибо вода растворяет ржавчину. Поэтому на стенки емкостей-хранилищ рекомендуется наносить защитные покрытия (из цемента или обожженных лаков). Устойчивы к метанолу полиэтилен и полипропилен, а при не слишком высоких температурах — полиизобутилен, полиэферы и поликарбонаты (но не полиамиды). Из числа эластомеров к метанолу устойчивы стирол-бутадиеновый, хлор-бутадиеновый каучуки, хлорированный бутилкаучук, а также сополимер этилена и пропилена (но не нитрильный каучук).

Для перевозки чистого метанола рекомендованы емкости из алюминия: метанол, содержащий воду, корродирует их только выше 50 °С. Проблемы коррозии приобретают особое значение в случае хранения и транспортирования технического метанола из-за присутствия продуктов его окисления — формальдегида и муравьиной кислоты.

При хранении метанола необходимо осуществлять меры предосторожности против просачивания его в почву или попадания в грунтовые и поверхностные воды. Метанол считается малоопасным для воды из-за хорошей растворимости в воде и быстрого биоразложения, однако, безусловно, не следует допускать загрязнения почвы большими количествами метанола.

При различных операциях с метанолом необходимо соблюдать меры, предписанные для легковоспламеняющихся жидкостей, а также обязательно учитывать опасность, обусловленную его токсическими свойствами.

В качестве температур самовоспламенения метанола в литературе приводятся значения от 436 до 500 °С, зависящие от конструкции и материала прибора, используемого для определения этой характеристики. Так, в стеклянном приборе температура воспламенения была равна 464 °С, а в цинковом даже 546 °С. Столь же противоречивы данные по пределам взрываемости смесей метанола с воздухом. Для 20 °С приводятся, например, пределы 6 - 36,5% (об.), 5-35% (об.), 3,3-27,3% (об.). Пределы взрываемости метанола тоже зависят от температуры.

Из-за малой электропроводности метанола статическое электричество накапливается только при высоких скоростях его истечения и при использовании токонепроводящих материалов. Загоревшийся метанол целесообразно гасить водой (в виде распыляемых струй или тумана), а также углекислотой.

## **7. Метанол: обзор технологий**

### **7.1. Каталитический синтез метанола на основе оксида углерода и водорода**

#### **7.1.1. Историческая справка**

Впервые метанол был найден в древесном спирте в 1661 г., но лишь в 1834 г. был выделен из продуктов сухой перегонки древесины Думасом и Пелиготом. В это же время была установлена его химическая формула. До промышленного освоения каталитического способа метанол получали в основном сухой перегонкой древесины. Метанол, полученный этим способом, был загрязнен ацетоном и другими трудноотделимыми примесями. В настоящее время этот метод получения метанола практически не имеет промышленного значения. Способ, основанный на сухой перегонке древесины, до 1913 года оставался единственным освоенным процессом получения метанола, а в 1913 г. был разработан синтетический способ получения метанола из окиси углерода и водорода на цинк-хромовом катализаторе при давлении 250-350 кГс/см<sup>2</sup>. Позднее, в 1923 г. этот процесс был осуществлен в Германии в промышленном масштабе и в дальнейшем интенсивно развивался, и совершенствовался.

История развития отечественного промышленного синтеза метанола началась в 1934 г. на двух небольших агрегатах Новомосковского химического комбината совокупной мощностью около 30 тонн в сутки при давлении 25 МПа на Zn-Cr катализаторе. В соответствии с Директивами XXIV съезда КПСС об ускоренном развитии химической промышленности и расширении ассортимента химической продукции производство метанола росло бурными темпами. Выпуск метанола за указанный период значительно превышал темпы роста производства многих продуктов химической промышленности. Увеличение выпуска метанола проводилось путем интенсификации процесса, за счет расширения существующих и строительства новых производств. Каталитический синтез метанола из оксида углерода и водорода в настоящее время является практически единственным промышленным методом получения метанола, а все используемые в настоящее время процессы отличаются друг от друга вариантами технологических схем, целью которых является достижения максимальной эффективности использования ресурсов.

Поиски других способов синтеза метанола продолжают до сих пор, однако, ощутимых результатов они пока не дали. Одним из таких направлений можно назвать прямое окисление метана, однако, для экономической целесообразности этого процесса, доля метана, превращающегося в метанол, должна превышать по крайней мере 77%. Этот показатель достигался далеко не всегда, и сколь бы то ни было значимого промышленного применения он пока не нашел.

### 7.1.2. Современные технологические тенденции синтеза метанола



Рис. 7.1 – Установка каталитического синтеза метанола из оксида углерода и водорода

Каталитический синтез метанола из оксида углерода и водорода является единственным промышленно значимым способом получения метанола. В качестве сырья в настоящее время во всех (или почти во всех) случаях выступает природный газ, однако, могли бы использоваться и другие виды водородосодержащего сырья – это коксующийся уголь, отходы нефтепереработки, газы производства ацетилена пиролизом природного газа и др.

Сам процесс производства метанола можно разделить на три этапа.

1. На первом этапе проводится очистка газа от серы. Этот процесс называют гидродесульфуризацией. За ним следует поглощение выделившегося при гидродесульфуризации сероводорода цинковыми поглотителями. Очистка от серы необходима, т.к. сера является ядом для никелевых катализаторов конверсии природного газа.

2. На втором этапе осуществляется конверсия природного газа в синтез-газ (в основном паровая или пароуглекислотная). После охлаждения и конденсации водяных паров газ компримируют.

3. На третьем этапе осуществляется каталитический синтез метанола.

Газ на выходе из реактора содержит 3-5%  $\text{CH}_3\text{OH}$ , затем газ охлаждают и конденсируют продукты реакции, а оставшийся газ смешивают с исходным газом и направляют снова в реактор. Получаемый метанол-сырец содержит также воду (не более 9% по ТУ 113-05-323-77), этанол, пропанол, бутиловые и амиловые спирты, диметилловый эфир и др.

4. Если метанол-сырец не является товарным продуктом, то его подвергают ректификации, на первом этапе отделяя легколетучие фракции, на втором – от воды и высококипящих элементов. Обычно содержание воды в товарном метаноле не превышает 0,08%.

Перечисленные стадии применимы ко всем (почти ко всем) типам производств, и общая схема процесса верна вне зависимости от технологических решений.

На рисунке 7.2 ниже представлена классическая блок - схема производства метанола.

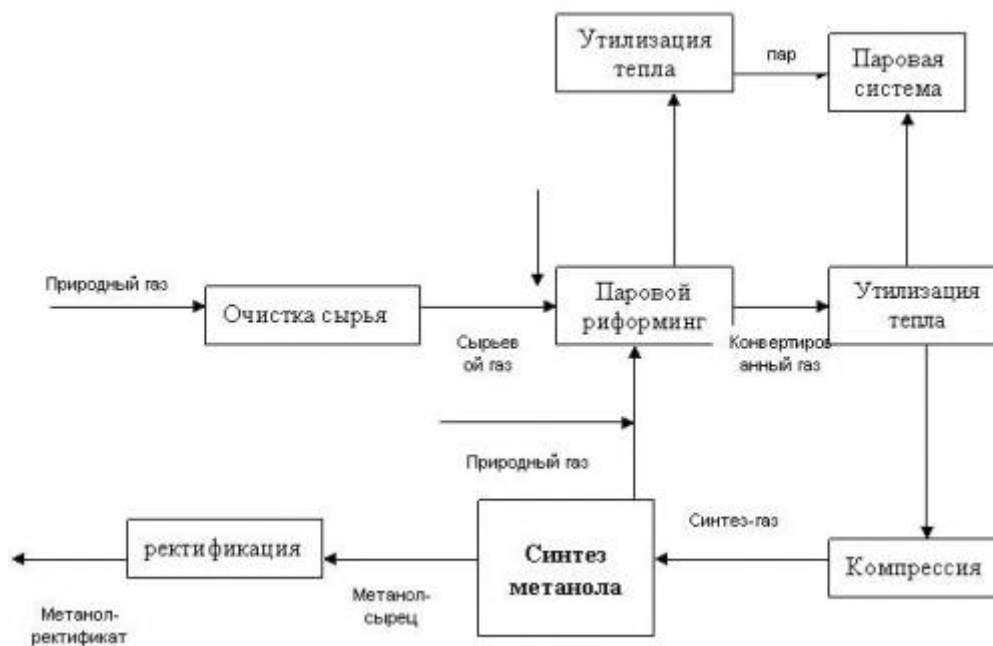


Рис. 7.2. Классическая схема производства метанола

Представленная схема является классической. Рассмотрим технологические решения, предлагаемые основными мировыми лицензиаторами метанольных производств.

Одной из главных мировых тенденций в производстве метанола является переход на мега-установки, которые в большом количестве стали строиться в период 1990-2006 гг. За это время на Ближнем Востоке и в Латинской Америке появились 22 новых завода, суммарной мощностью почти 20 млн. тонн метанола в год. Мощность установок увеличилась с 1500 тонн в сутки до 5000 тонн. Одним из примеров такого рода производств служит завод в Тринидаде, построенный One Synergy Alliance (Johnson Matthey Catalysts and Davy Process Technology). На заводе действует установка M5000 и используется традиционный паровой риформинг метана.

Метод повышения производительности установки парового риформинга без увеличения ее размеров заключается в использовании установки пред-риформинга. Это хорошо отработанная технология, впервые примененная компанией British Gas под названием процесса «Каталитического обогащения газа» при производстве бытового газа из лигроина в 1960-х гг. В компании Тоуо Engineering создали схему «TAS –R», позволяющую увеличить силу реакции парового риформинга в адиабатических условиях с помощью разделения пред-риформера на два реактора и возврата технологического газа в конвекционную зону установки для промежуточного дополнительного нагревания (рис.7.3).

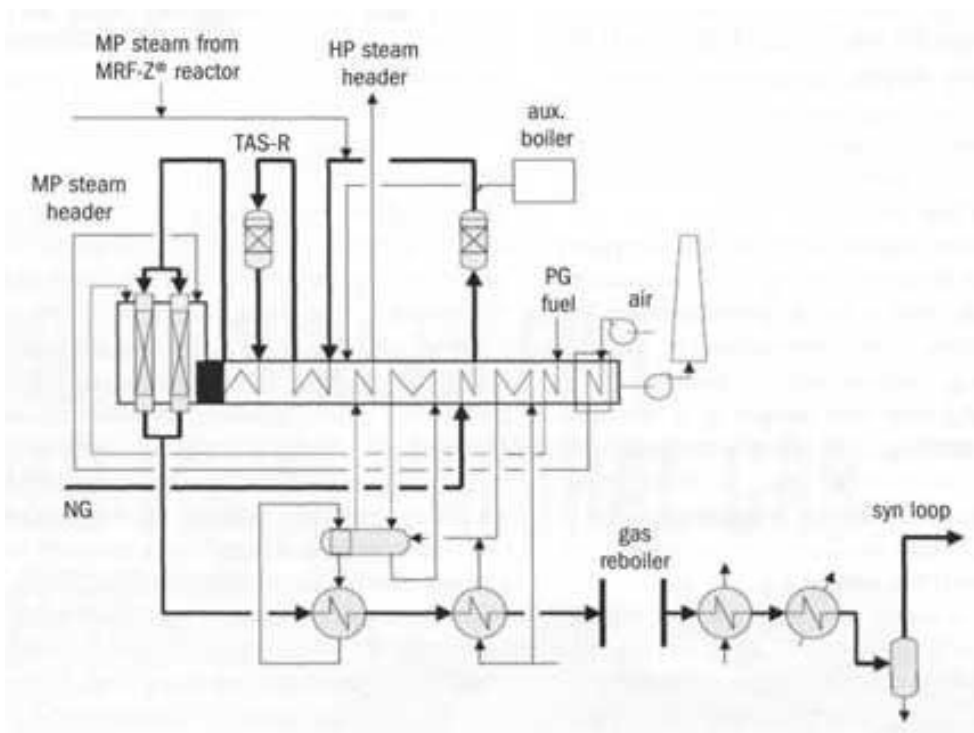


Рис. 7.3. Схема синтеза метанола «TAS –R», разработанная Toyo Engineering

Из-за очень большого размера традиционных установок парового риформинга, на мега-заводах были предприняты попытки найти им альтернативу. Компания One Synergy предложила альтернативную установку, известную как «Compact Reformer» («Компактный Риформер»), в которой теплота сгорания подается к каталитической трубе конвекцией, а не излучением. Она представляет собой вертикальный теплообменник, установленный на верху камеры сгорания.

Некоторые лицензиаторы предлагают автотермический риформинг, в котором теплота обеспечивается за счет сгорания части технологического газа в адиабатическом реакторе вместо внешнего сжигания. АТР может действовать при более высоком давлении, чем обычная печь, что позволяет экономить на необходимости компрессии на следующих этапах процесса.

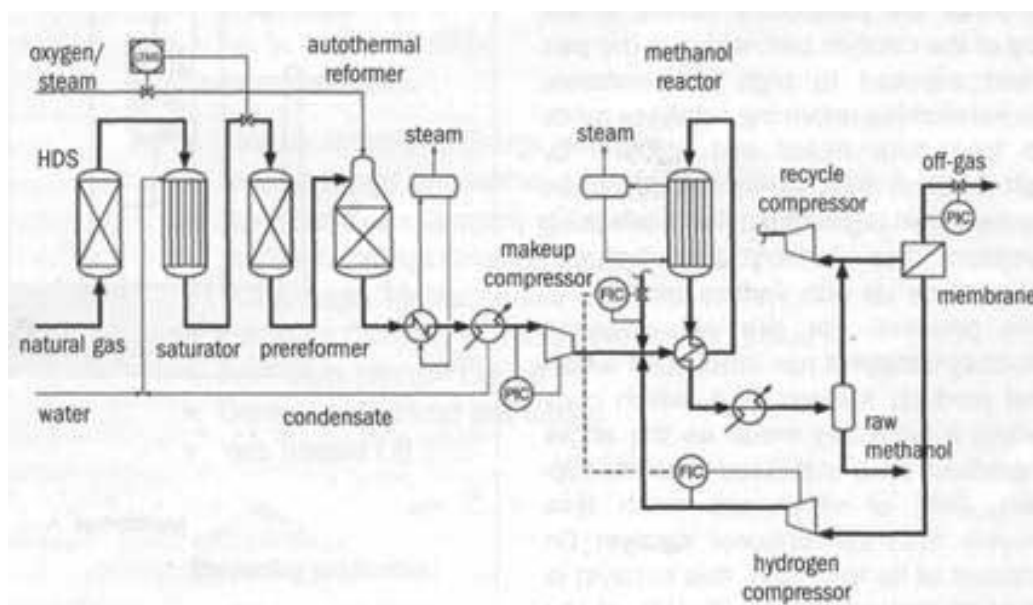


Рис. 7.4. Схема синтеза метанола на основе автотермического риформинга, разработанная Topsøe

На рис.7.4 показан процесс производства метанола по Haldor Topsøe на основе АТР. В этой технологической схеме также используется пред-риформер. Процесс включает в себя следующие основные этапы: поступающий природный газ десульфурится и насыщается паром. Затем технологический газ подвергается пред-риформингу и повторному нагреванию до 650°C в печи прямого нагрева.



Эта температура имеет большое значение, т.к. если подать технологический газ в установку АТР при более низкой температуре, потребление кислорода (около 0,6 т на 1 т метанола) увеличится.

В установке АТР газ вступает в реакцию с паром и кислородом, в результате чего образуется крайне реактивный синтез-газ. На рис. 7.5 представлена схема комбинированного риформинга, предложенный Lurgi.

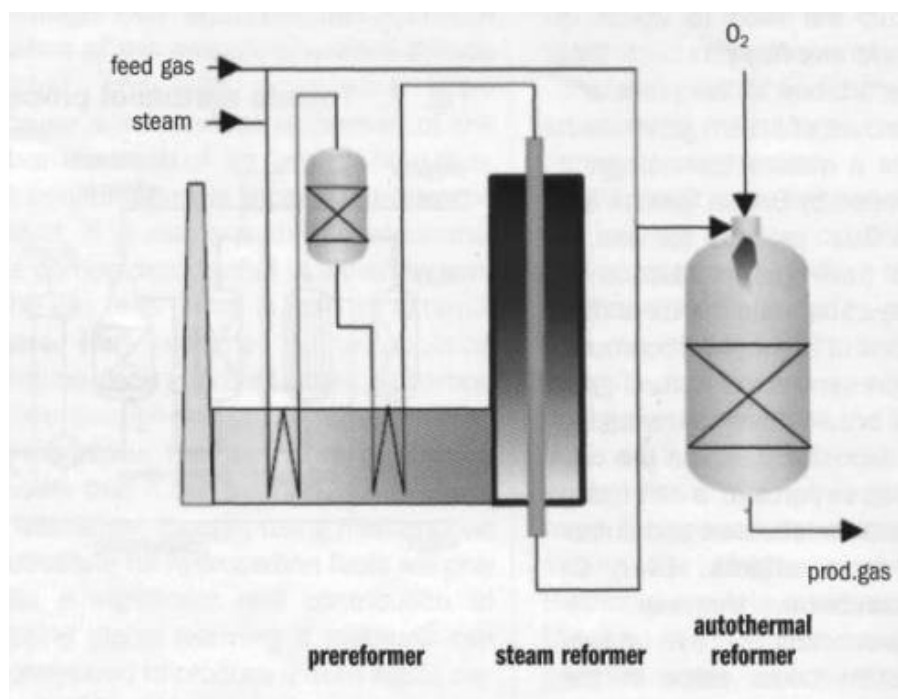


Рис. 7.5. Схема комбинированного риформинга (Lurgi)

Модернизация реакторного блока также позволяет существенно увеличить производительность завода. В 1970-х гг. были популярны осевые реакторы. Современные реакторы, такие как ARC, разработанный Casale в сотрудничестве с ICI (ныне Johnson Matthey), а также реактор CMD, разработанный Haldor Topsøe, являются оптимизированными многослойными охлаждающими осевыми моделями, созданными для модернизации реакторами первых поколений. Существуют различные варианты реакторов такого типа.

На рис. 7.6 представлен реактор MRF-Z (Тоyo).

В данном случае синтез-газ проникает через верхнюю часть реактора и проходит сквозь решетки вертикальных байонетных водных труб к центральной коллекторной трубе, выходя из сосуда через нижнее отверстие.

Как и у всех центробежных реакторов, перепад давления очень низок. Использование байонетных труб позволяет избежать проблем, вызываемых тепловым напряжением, а также делает возможным свободный сток. Осмотр труб в процессе эксплуатации также несложен, поскольку внутренняя труба может выниматься из реактора. Мощность преобразователя MRF-Z можно увеличивать до очень больших величин (до 10 000 т/день) простым увеличением его высоты. Правда, естественная циркуляция питающей котел воды невозможна при таких масштабах, поэтому придется использовать циркуляционные насосы.

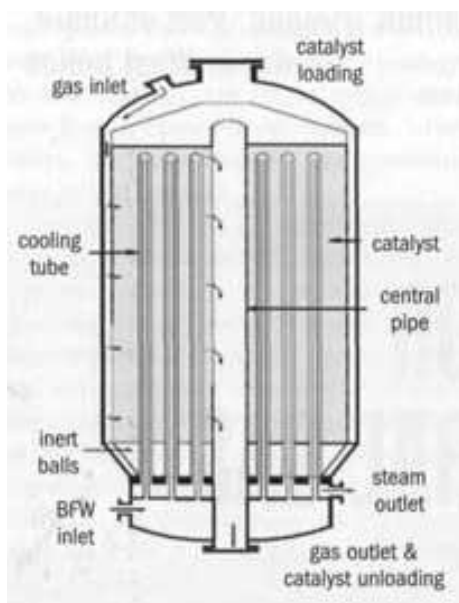


Рис. 7.6. Реактор синтеза метанола MRF-Z, разработанный Тою

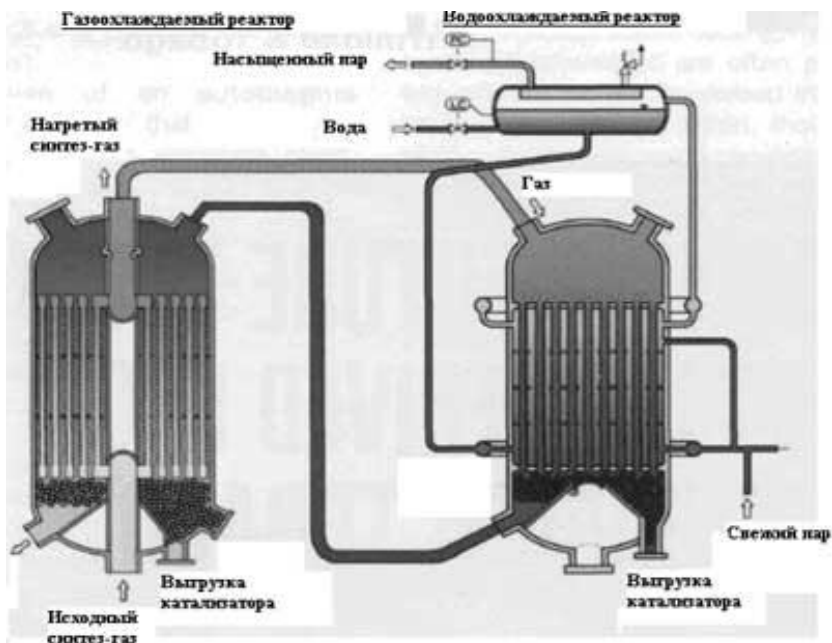


Рис. 7.7. Каскадная система реакторов для мега-установок (Lurgi)

В реакторе Lurgi с водяным охлаждением катализатор находится внутри труб, а вода – в межтрубном пространстве. Температура процесса контролируется регулировкой давления пара. Для очень крупных заводов компания Lurgi предусмотрела последовательное соединение реактора с водяным охлаждением и газоохлаждаемого реактора (рис.7.6). Газ подогревается в газоохлаждаемом реакторе, а затем проходит в реактор с водяным охлаждением, где и происходит реакция.

Нагретый технологический газ возвращается затем в реактор, охлаждаемый газом, где реакция заканчивается при менее интенсивных условиях.

Компания Methanol Casale, заключившая альянс с известной компанией по конструированию печей для риформинга Foster Wheeler, в начале нынешнего десятилетия представила свой реактор с водяным охлаждением. Коммерческий выпуск идет с 2002 г. Данный реактор отличается от других расположенными по радиусу вместо труб вертикальными пластинами – элементами теплообменника, призванных обеспечивать охлаждение (Рис.7.7). Сообщается, что такое устройство более эффективно и компактно, чем трубное охлаждение, сокращает количество катализатора и, следовательно, размер реактора, необходимого для достижения заданной производительности. Casale продолжили работу над данным типом реактора и выпустили еще два изотермических реактора.

## **7.2. Отечественные разработчики технологических схем синтеза метанола, в том числе применяемых в странах СНГ**

Государственный научно-исследовательский и проектный институт химических технологий («Химтехнология») является комплексной организацией, включающей научно-исследовательское, проектное подразделения и опытный завод. Свою деятельность институт начал в 1950 г. как филиал Государственного научно-исследовательского и проектного института азотной промышленности (ГИАП). После принятия в 1958 г. постановления правительства о необходимости ускоренного развития химической промышленности и широкого внедрения химической продукции в народное хозяйство страны к 1967 г. он стал крупной комплексной организацией, работающей в области азотных удобрений и производств органического синтеза. В 1981 году институт стал самостоятельной организацией, а в настоящее время входит в холдинг «АЛВИГО». По проектам Института «Химтехнология» построены производства метанола:

- на цинк-хромовых катализаторах под давлением синтеза 32 МПа г. Северодонецк (Украина), г. Новочеркасск (Россия), г. Новгород (Россия), г. Ионава (Литва).

- на медьсодержащих катализаторах под давлением синтеза 5 МПа мощностью 100 тыс. тонн в год г. Северодонецк (Украина), г. Щекино (Россия), г. Новомосковск (Россия), г. Невинномысск (Россия) и 40 тыс. тонн в год г. Харбин (Китай).

Институт «Химтехнология» выполнял базовый и детальный проект на строительные работы, надзор за строительством и монтажом агрегатов мощностью 750 тыс. тонн в год в городах Томск и Губаха (Россия) по проекту ICI.

Институт «Химтехнология» Выполняет разработку проектов реконструкции действующих производств метанола с целью снижения энергопотребления г. Ионава (Литва), г. Щекино (Россия), г. Новочеркасск (Россия).

Также разработаны проекты производства метанола:

- М-400 – мощностью 400 тыс. тонн в год.
- КТЛМ-2500 – мощностью 825 тыс. тонн в год.

Также разработана технология двухстадийного синтеза метанола, которая при реконструкции действующих производств позволяет увеличить мощность производства почти в 1,5 раза и снижает энергопотребление на 15-20%.

Кроме того, разработана совместная технология получения диметилового эфира (ДМЭ) с метанолом. В настоящее время она проходит опытную проверку. Такая технология сейчас особенно актуальна, так как ДМЭ сейчас всерьез рассматривается как альтернатива дизельному топливу. Более того, принятая Правительством Москвы программа предусматривает внедрение ДМЭ для автотранспорта Москвы к 2010 году, подразумевающая строительство производств ДМЭ. Однако на начальном этапе ДМЭ целесообразно получать на реконструированных установках синтеза метанола.

### **7.2.1 Johnson Matthey (ICI)**

Процессы синтеза метанола, разработанные в свое время компанией Syntex, одним из подразделений компании ICI, которое в 2002 году приобрела компания Johnson Matthey, в мире являются наиболее распространенными. Их технология синтеза метанола при низком давлении (Low Pressure Methanol) используется более чем на 60% мировых производств (По данным компании Johnson Matthey Catalysts).

По ее проектам было осуществлено строительство производств в Томске (1983 год) и Губахе (1984 год), где сейчас используются катализаторы этой компании. География размещения производств, где используются процессы синтеза компании ICI (в 1998 году) представлены на нижеследующем схематическом рисунке 7.7 (по данным самой компании).



Рис. 7.8 - География размещения производств, где используются процессы синтеза компании ICI

Помимо разработки технологических процессов компания Johnson Matthey Catalysts производит катализаторы для всех типов синтеза.

### **7.2.2. Methanol Casale**

Компания образована в 1994 году и входит в группу компаний Casale. Штаб-квартира группы расположена в Швейцарии, а представительства компании расположены в 14 странах мира, в том числе и в России.

Основная специализация компании – повышение эффективности (увеличение мощности и снижение потребления синтез-газа) имеющихся реакторов синтеза метанола и строительство новых. В сотрудничестве со специалистами компании ICI, таким образом, была проведена модернизация нескольких производств, в т.ч. на ОАО «Тольяттиазот». Также в сотрудничестве с Methanol Casale была проведена реконструкция цеха метанола на Невинномысском Азоте.

Одним из последних достижений компании является разработка технологии конверсии производств аммиака для производства метанола или одновременного выпуска аммиака и метанола.

С текущей ситуацией и прогнозом развития российского рынка метанола можно познакомиться в отчете Академии Конъюнктуры Промышленных Рынков «Рынок метанола в России».

## 8. Метанол: технология производства и сферы применения

Метанол (метилловый спирт) – простейший элемент органической химии, и одновременно основа для производства многих бытовых и промышленных товаров, сырьевых продуктов.

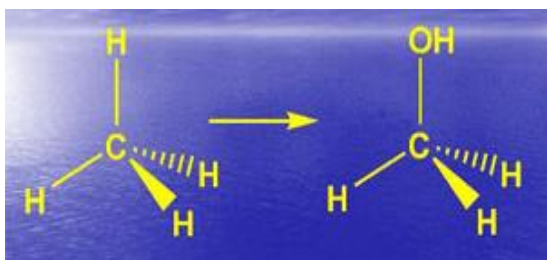


Рис. 8.1 – Схема образования молекулы метанола

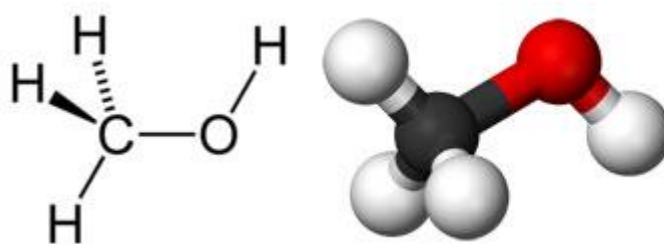


Рис. 8.2 – Схема строения молекулы метанола

Процесс получения метанола основан на каталитической конверсии углеводородов природного газа с водяным паром. Именно с метанола начинается весь ряд продуктов органической химии. Он является сырьем при производстве формалина, формальдегида, карбамидоформальдегидного концентрата и смол, полиамида.

На основе метанола производятся антидетонационные присадки к бензинам. МТБЭ (метилтретбутиловый эфир) повышает качество и октановое число бензина. Метанол используется в производстве протеина, ядохимикатов и многих других важных продуктов.

## 8.1. Свойства продукта и технические характеристики

Метанол (CH<sub>3</sub>OH) – бесцветная ядовитая жидкость со слабым запахом этилового спирта. Температура кипения – 64,5°C, плотность 0,7924 г/см<sup>3</sup> (20°C). С воздухом образует взрывоопасные смеси при объёмных концентрациях, равных 6,72-36,5%; температура вспышки составляет 8°C; температура самовоспламенения – 436°C; пределы самовоспламенения – 6,7-34,7 об. долей.

Таблица 8.1 - Свойства метанола и технические требования

Наименование показателя	Марка АОКП 242 1110130	Марка БОКП 242 1110140
1. Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость без нерастворимых примесей	
2. Плотность при 20°C, г/см <sup>3</sup>	0,791-0,792	0,791-0,792
3. Смешиваемость с водой	Смешивается с водой без следов помутнения и опалесценции	
4. Температурные пределы:		
а) предел кипения, °C	64,0-65,5	64,0-65,5
б) 99% продукта перегоняется в пределах, °C, не более	0,8	1,0
5. Массовая доля воды, %, не более	0,05	0,08
6. Массовая доля свободных кислот в пересчете на муравьиную кислоту %, не более	0,0015	0,0015
7. Массовая доля альдегидов и кетонов в пересчете на ацетон, %, не более	0,003	0,008
8. Массовая доля летучих соединений железа в пересчете на железо, %, не более	0,00001	0,0005
9. Массовая доля аммиака и аминосоединений в пересчете на аммиак, %, не более	0,00001	не нормируют
10. Массовая доля хлора, %, не более	0,0001	0,001
11. Массовая доля серы, %, не более	0,0001	0,001
12. Массовая доля нелетучего остатка после испарения, %, не более	0,001	0,002
13. Удельная электропроводность Ом-1.см-1, не более	3.10-7	не нормируют
14. Массовая доля этилового спирта, %, не более	0,01	не нормируют

Метилловый спирт смешивается во всех соотношениях с водой и большинством органических растворителей, обладает всеми свойствами одноатомных спиртов. В таблице кратко представлены технические требования к метанолу для марки «А» и «Б» (ГОСТ 2222-95). Приняв тот факт, что на всех производствах указанные технические требования соблюдаются, можно считать приведенные данные основными свойствами этого вещества.

Помимо метанола этих марок, существует метанол-сырец, используемый преимущественно в газовой и нефтяной промышленности.

Метанол-сырец, помимо метанола –  $\text{CH}_3\text{OH}$ , содержит воду и диметилловый эфир. Массовое содержание воды в нем может достигать 11%, соответственно плотность его составляет не более 0,827 г/см<sup>3</sup>.

## **8.2. Области применения метанола**

Метанол-сырец широко используется в газовой промышленности в целях борьбы и предупреждения гидратообразования в газопроводах при добыче и транспортировке природного и попутного газов, для испытания новых скважин и скважин после капитального ремонта и частично для осушки природного газа. В нефтедобывающей промышленности метанол широкого применения не имеет, поскольку добыча нефтяного попутного газа осуществляется в значительно меньших объемах, чем добыча природного газа. Кроме того, попутный нефтяной газ транспортируется на короткие расстояния, подземное хранение не ведется, в данном случае широко используются гликоли. Получают развитие технологии, позволяющие наряду с метанол-ректификатом выделять диметилловый эфир из метанола-сырца. В химической промышленности метанол-ректификат выступает в качестве полупродукта для многих промышленных синтезов. Основной расход приходится на производство формалина, уротропина, уксусной кислоты и продуктов метилирования. В нефтехимической промышленности основное потребление приходится на производство изопрена через формальдегид и изобутилен, а также производство метилтретбутилового эфира (МТБЭ).



### 8.3. Экология

Благодаря Киотскому протоколу, охрана окружающей среды является одним из важнейших аспектов производства метанола, так как оно неизбежно влечет за собой выбросы диоксида углерода. Помимо диоксида углерода в процессе производства в атмосферу отходят газы, содержащие оксиды азота. Количество выбросов CO<sub>2</sub> зависит от степени использования углерода. При двухступенчатом риформинге эта величина равна 80% и выбросы составляет 0,34 тонны CO<sub>2</sub> на тонну метанола. При одноступенчатом – 0,45 тонны CO<sub>2</sub> на тонну метанола. В таблице 8.1 приведены сравнительные средние показатели выбросов при производстве тонны метанола при разных типах риформинга – одностадийном, двухстадийном и автотермическом.

Таблица 8.1 - Сравнительные показатели выбросов метанольных производств<sup>1</sup>

Тип риформинга	Одностадийный	Двухстадийный	Автотермический
Диоксид углерода (CO <sub>2</sub> ), т	0,45	0,34	0,45
Оксиды азота (NO <sub>x</sub> ), грамм	600	150	70
Расход воды, м <sup>3</sup>	0,14	0,16	0,12

Данные цифры являются средними для всех типов используемой энергии. Существует ряд разработок, направленных на снижение вредного воздействия производства метанола на окружающую среду. Считается, что обезопасить данные производства можно, разработав метод его синтеза напрямую из метана и кислорода, минуя промежуточный этап производства синтез-газа, поскольку при этом экономилось бы топливо, необходимое для процесса паропреобразования. Однако в настоящее время не известен ни один катализатор, который позволял бы провести эту реакцию при достаточно низкой температуре, чтобы избежать конкурирующей реакции горения; и даже при условии, что такой катализатор будет найден, преимущество по контролю уровня двуоксида углерода будет достигнуто только при использовании кислорода, полученного с помощью ядерной либо возобновимой энергии. В любом случае, в ближайшем будущем ожидать появления новых, более экологически чистых технологий производства метанола ожидать не следует.

<sup>1</sup> Источник: данные компании «Haldor Topsoe»

## 9. Обзор современных катализаторов синтеза метанола

Помимо аппаратного усовершенствования, на оптимизацию процесса влияет тип и качество вторичных веществ, в частности катализаторов, используемых на всех стадиях синтеза метанола.

От выбора катализатора зависит многое, поэтому мы приводим краткий обзор существующих низкотемпературных катализаторов. Следует отметить, что производство и разработка катализаторов являются сложнейшим технологическим процессом и одной из наиболее наукоемких подотраслей мировой химической промышленности. Постоянно ведутся работы по усовершенствованию уже существующих катализаторов синтеза и разработке новых.

Мировыми лидерами в производстве катализаторов синтеза метанола являются такие крупные и всемирно известные компании, как «Johnson Matthey», купившая катализаторное подразделение «Synetix» у компании «ICI» (в 2002 году) - Великобритания, «Sud-Chemie» AG – Германия, «Haldor Topsøe» – Дания. Катализаторы синтеза метанола, предлагаемые этими компаниями, охватывают почти весь мировой рынок.

В последние годы ведущими мировыми производителями были предложены новые, улучшенные катализаторы синтеза метанола, в частности, МК-121 (Topsøe), Katalko-51-9 (Johnson Matthey), C79-7GL (Süd Chemie).

Эти катализаторы были установлены как на новых мега-установках, так построенных ранее установках небольшой единичной мощности в ходе плановой замены. Так, катализатор C79-7GL (Süd Chemie) был установлен в реакторе CHD от Topsøe, модернизированной версии реактора ICI (1985 г.), на заводе в Аль-Джубраиле (Саудовская Аравия), принадлежащем компании Ibn Sina National Methanol Company. До этого данный катализатор уже был установлен на 9 других заводах, но Ibn Sina National Methanol Company первой использовала его в охлаждаемом реакторе адиабатического типа.

## 9.1. Катализаторы компании «Johnson Matthey Catalysts»

Катализаторы компании «Johnson Matthey» серии «Katalco» нашли широкое применения в мировой практике синтеза метанола. Компания выпускает катализаторы для всех этапов производства метанола (очистка, предриформинг, собственно сам синтез и т.п.). Для синтеза метанола выпускаются катализаторы серии «Katalco-51» (Katalco 51-7, Katalco 51-8, Katalco 51-8PPT, Katalco 51-9, Katalco 51-8S). Новейшими катализаторами являются Katalco-51-8S и Katalco-51-9. В состав катализаторов Katalco-51-8/9 помимо обычного носителя ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> входит и оксид магния (MgO), способствующий образованию кристаллитов при приготовлении катализатора и такому их распределению по поверхности носителя, чтобы высокая поверхность меди сохранялась все время службы катализатора. Основное преимущество катализатора состоит в том, что он сохраняет повышенную активность на последних этапах своей службы. После 4 лет использования катализатора производительность установки снижается не более чем на 2,5%. Этот показатель несколько превосходит показатели существующих аналогов. На последних этапах эксплуатации, по сравнению с большинством аналогов, производительность на этом катализаторе выше примерно на 3,5%. Катализатор имеет повышенную активность между 1-м и 4-м годами работы. Катализатор, сохранивший повышенную 25%-ную активность в последний период эксплуатации производит на 2,5% метанола больше, чем аналоги, из того же количества сырья.

Таблица 9.1 - Физические характеристики катализаторов синтеза метанола компании «Johnson Matthey Catalysts»<sup>2</sup>

Катализатор	Марка катализатора Katalco				
	51-7	51-8	51-8S	51-8PPT	51-9
Форма выпуска	гранулы				
Длина, мм	5,2	5,2	3,65	5,1	5,1
Диаметр, мм	5,4	5,4	5,5	5,3	5,3
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1250	1190	1400-1500	1200-1300	1200-1300

<sup>2</sup> Источник: Johnson Matthey Catalysts

Катализаторы фирмы «Johnson Matthey» активно применяются на 3-х крупнейших российских производствах метанола – ОАО «Метанол» (Томск), ОАО «Метафракс» (Губаха), ОАО «Тольяттиазот». Также катализаторы применялись на ОАО «Акрон» (Новгород). Существующие агрегаты на ОАО «Метанол» и ОАО «Метафракс» практически идентичны. Оба они построены по лицензии компании «ICI» и по проекту, выполненному английской фирмой «Davy McKee».

## **9.2. Катализаторы «Sud-Chemie» AG**

Компанией разработаны катализаторы, позволяющие поддерживать наиболее оптимальный баланс между активностью, селективностью и сроком службы в широком диапазоне рабочих условий. Результатом разработок явилось появление целого ряда катализаторов синтеза метанола.

Катализаторы серии С 79-4 GL обладают наилучшей селективностью для изотермических реакторов с производством свежего газа частичным окислением нефти или угля.

Катализаторы серии С 79-5 GL характеризуется длительным сроком службы с высокой активностью и селективностью в изотермических и адиабатических реакторах с производством свежего газа паровым риформиногом.

Катализаторы серии С 79-6 GL обладает наилучшими эксплуатационными показателями для специального свежего газа, такого как отходящие газы ацетилен, с высокой стойкостью к олефинам.

Не так давно был разработан новый катализатор С 79-7 GL, сочетающий в себе длительный срок службы с высокой активностью (до 7 лет) и высокую селективность. Ниже (рис. 9.1, 9.2) представлены результаты его эксплуатации на заводе в Аль-Джубраиле.

На диаграммах (рис.9.1, 9.2) сравнивается актуальный относительный уровень производства метанола с прогнозируемым.

## Характеристики работы катализатора C 79-7 GL

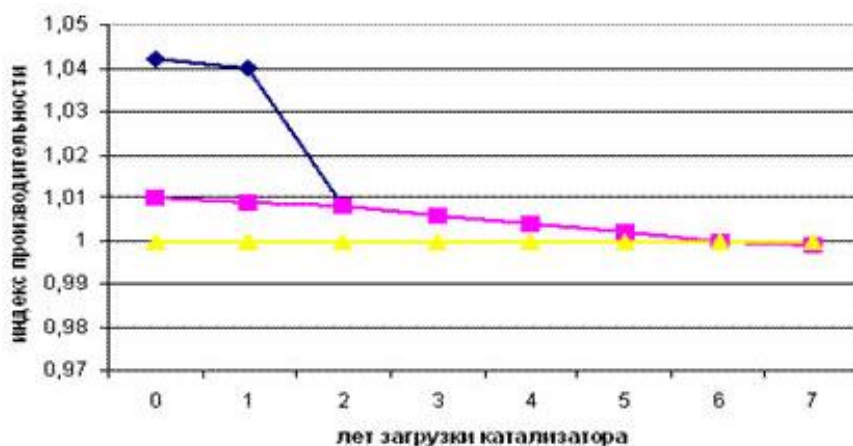


Рис. 9.1 – Производительность метанола

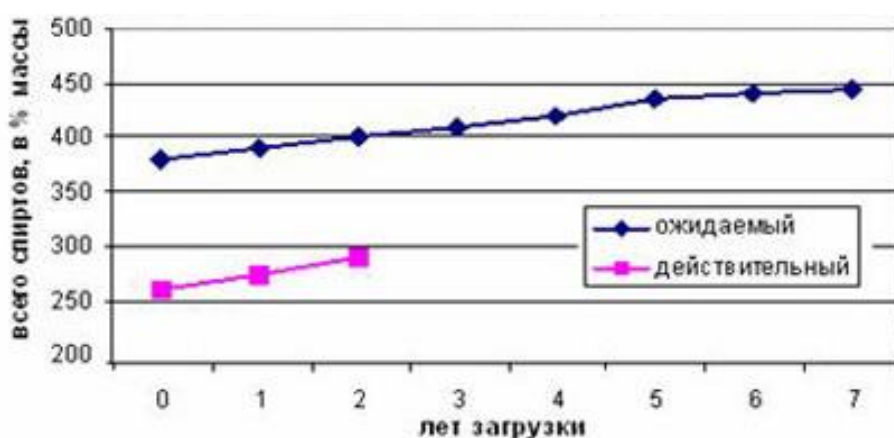


Рис. 9.2 – Содержание спиртов в побочных продуктах метанола - сырца<sup>3</sup>

Небольшое снижение объяснялось главным образом колебаниями в составе исходного газа, которые сглаживались с повышением содержания инертных компонентов. По той же причине происходил ранний спад в эффективности производства углерода, от начальной цифры около 98,5% (проекция = 97%) примерно до 96%.

Прогнозируемая эффективность в данном случае очень хорошая: 95% на 7 лет. Обычно ресурс стойкости катализаторов метанола варьируются между 4 и 6 годами. Через два года перепад давлений был примерно на 8% выше, чем в начале, в целом соответствуя прогнозам, предсказавшим рост на 43% в течение 7 лет.

При синтезе метанола образуется некоторое количество побочных

<sup>3</sup> Источник: «Nitrogen&Methanol»

продуктов, главные из которых – этанол, высшие спирты и ацетон. В данном отношении катализатор значительно превзошел прогнозы.

Несмотря на то, что гарантированный срок службы равняется 5 годам, однако ожидаемый ресурс стойкости достигает 7 лет. Катализатор показал очень высокую активность при старте, а сравнительно быстрая деактивация, которая часто встречается у катализаторов метанола, в данном случае не наблюдалась.

В России катализаторы С 79-5 GL и С 79-6 GL активно применяются на ОАО «Акрон» (Великий Новгород).

В начале 2008 года Sud-Chemie и Алвиго АС (Таллин), ведущий производитель и поставщик катализаторов в России и странах бывшего СССР, подписали соглашение о создании совместного предприятия - Sud-Chemie Alvigo Catalysts. Основную часть продукции совместного предприятия составят катализаторы синтез газа, используемые для химической переработки природного газа и угля.

### **9.3. Катализаторы фирмы «Haldor Topsoe»**

Компанией были разработаны и выпущены катализатор синтеза метанола МК-101 (1984 г.) и более новый и совершенный и новый катализатор МК-121 (1999 г.). Катализатор МК-101 имеет высокую и стабильную каталитическую активность, что обеспечивает оптимальную эффективность использования углеводородного сырья. Он также обладает высокой селективностью. Рекомендуемый диапазон рабочих температур для него составляет 205-310°C. Возможно также кратковременное воздействие высоких температур вплоть до 350°C. Катализатор разработан для рабочих давлений 40-120 кг/см<sup>2</sup>, но ими не ограничен.

*Термическое старение и агломерация катализатора* приводят к медленному естественному снижению каталитической активности. Этот процесс проявляется в наибольшей степени в первый год эксплуатации, после которого катализатор становится стабильным.

Ожидаемый срок службы катализатора МК-101 составляет 3-6 лет в зависимости от конструкции агрегата и установленного объема катализатора.

В 1999 году компанией был разработан катализатор синтеза метанола МК-121. Данный катализатор обладает на 10% большей активностью, большей стабильностью активности, а также большей селективностью (примерно на 15%), чем МК-101.

Таблица 9.2 - Физико-химические свойства катализатора МК-121

Параметр	Значение
CuO, % масс.	> 55
ZnO, % масс.	21-25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % масс.	8-10
Стандартный размер	6 x 4 мм
Рабочая температура	200-310°C
Нормальное рабочее давление	40-125 кг/см <sup>2</sup> г

В России катализаторы компании использовались на ОАО «Акрон» (Новгород).

#### 9.4. Производство катализаторов синтеза метанола в СНГ

В странах СНГ еще несколько лет назад существовало, по крайней мере, три производства катализаторов синтеза метанола. Самое крупное из них располагалось в Украине на Северодонецком ГПП «Объединения Азот», где выпускали цинк-хромовые катализаторы СМС-4 (северодонецкий метанольный среднетемпературный) и медь-цинк-хромовые катализаторы СМС-5. На Чирчикском ПО «Электрохимпром» (Узбекистан) производили медьцинкхромовые катализаторы соосажденно-смешанного типа СНМ-1. Сейчас производство катализаторов на заводе остановлено. На опытном заводе Новомосковского НИАП (Россия, Тульская обл.) выпускали медьцинкхромалюминиевые катализаторы ДВ-8-1 и ДВ-8-2. Этот тип катализаторов уже не производится.

Все эти типы катализаторов имели сравнительно низкую активность, селективность, низкую стабильность активности. К тому же, большая их часть была ориентирована на старые высокотемпературные производства низкокачественного метанола, число которых с каждым годом сокращалось. Они обладали лишь ценовым преимуществом. Однако, несмотря на сравнительно низкую цену, даже лучшие образцы катализаторов не могли составить конкуренцию западным аналогам, а на новые разработки требовались значительные средства. Заводы азотной и метанольной промышленности с каждым годом модернизировались, закупали импортные установки, в то время как старое советское производство высокотемпературных катализаторов отмирало, а новые разработки катализаторов смешанного типа и низкотемпературных катализаторов были неубедительны.

Положение вещей ухудшалось, и Россия и СНГ лишились бы к этому времени собственных производств катализаторов (существующее производство катализаторов не представляло интерес для иностранных инвестиций), если бы ими не заинтересовалась международная компания «АЛВИГО» (Россия-Украина-Эстония-Узбекистан), имеющая к этому времени значительные разработки в этой области. Компания приобрела производство катализаторов в Северодонецке и Новомосковский НИАП и наладила производство катализатора синтеза метанола СНМ-У (Северодонецкий низкотемпературный метанольный универсальный), практически не уступающий западным аналогам по таким показателям, как активность, селективность и стабильность активности. При этом катализатор сохранил и ценовые преимущества. Его активно используют на заводах в Северодонецке, Щекино, Новомосковске, Гродно и на установке компании «АХЕМА» в Литве. Это единственный отечественный катализатор синтеза метанола, имеющий перспективы на рынке СНГ.



## 10. Технологии производства метанола: современные тенденции

Впервые метанол был обнаружен в древесном спирте в 1661 г., но лишь в 1834 г. был выделен из продуктов сухой перегонки древесины Думасом и Пелиготом. В это же время была установлена его химическая формула. До промышленного освоения каталитического способа метанол получали в основном сухой перегонкой древесины. Метанол, полученный этим способом, был загрязнен ацетоном и другими трудноотделимыми примесями. В настоящее время этот метод получения метанола практически не имеет промышленного значения.

Способ, основанный на сухой перегонке древесины, до 1913 года оставался единственным освоенным процессом получения метанола, а в 1913 г. был разработан синтетический способ получения метанола из окиси углерода и водорода на цинк-хромовом катализаторе при давлении 250-350 кГс/см<sup>2</sup>. Получение метанола из синтез-газа в промышленности впервые было осуществлено в Германии в 1923 году. Тогда процесс проводился под давлением 10–35 МПа на оксидных цинк-хромовых катализаторах в интервале температур 320–400°С. Мощность первой промышленной установки не превышала 20 тонн в сутки, что не давало возможность говорить о каких-либо серьезных промышленных объемах метанола.

До 60-х годов прошлого столетия метанол синтезировали только на цинк-хромовых катализаторах. Впоследствии были разработаны более активные катализаторы на основе оксидов цинка и меди, которые позволили смягчить условия синтеза: снизить давление до 4–15 МПа, а температуру – до 250°С, что упростило аппаратное оформление стадии синтеза, улучшило качество метанола-сырца и экономические показатели процесса.

История развития отечественного промышленного синтеза метанола началась в 1934 г. на двух небольших агрегатах Новомосковского химического комбината совокупной мощностью около 30 тонн в сутки при давлении 25 МПа на Zn-Cr катализаторе.

В соответствии с Директивами XXIV съезда КПСС об ускоренном развитии химической промышленности и расширении ассортимента химической продукции производство метанола росло бурными темпами. Выпуск метанола за указанный период значительно превышал темпы роста производства многих продуктов химической промышленности. Увеличение выпуска метанола проводилось путем интенсификации процесса, за счет расширения существующих и строительства новых производств.

Каталитический синтез метанола из оксида углерода и водорода в настоящее время является практически единственным промышленным методом получения метанола, а все используемые в настоящее время процессы отличаются друг от друга вариантами технологических схем, целью которых является достижения максимальной эффективности использования ресурсов.

Поиски других способов синтеза метанола продолжают до сих пор, однако, ощутимых результатов они пока не дали. Одним из таких направлений можно назвать прямое окисление метана, однако, для экономической целесообразности этого процесса, доля метана, превращающегося в метанол, должна превышать, по крайней мере, 77%. Этот показатель достигался далеко не всегда, и сколь бы то ни было значимого промышленного применения он пока не нашел.

### **10.1 Современные тенденции в области технологий производства метанола**

Каталитический синтез метанола из оксида углерода и водорода является единственным промышленно значимым способом получения метанола. В качестве сырья в настоящее время во всех (или почти во всех) случаях выступает природный газ, однако, могли бы использоваться и другие виды водородосодержащего сырья – это коксующийся уголь, отходы нефтепереработки, газы производства ацетилена пиролизом природного газа и др.

Сам процесс производства метанола можно разделить на три этапа.

1. На первом этапе проводится очистка газа от серы. Этот процесс называют гидродесульфуризацией.

За ним следует поглощение выделившегося при гидродесульфуризации сероводорода цинковыми поглотителями. Очистка от серы необходима, т.к. сера является ядом для никелевых катализаторов конверсии природного газа.

2. На втором этапе осуществляется конверсия природного газа в синтез-газ (в основном паровая или пароуглекислотная). После охлаждения и конденсации водяных паров газ компримируют.

3. На третьем этапе осуществляется каталитический синтез метанола. Газ на выходе из реактора содержит 3-5%  $\text{CH}_3\text{OH}$ , затем газ охлаждают и конденсируют продукты реакции, а оставшийся газ смешивают с исходным газом и направляют снова в реактор. Получаемый метанол-сырец содержит также воду (не более 9% по ТУ 113-05-323-77), этанол, пропанол, бутиловые и амиловые спирты, диметиловый эфир и др.

4. Если метанол-сырец не является товарным продуктом, то его подвергают ректификации, на первом этапе отделяя легколетучие фракции, на втором – от воды и высококипящих элементов. Обычно содержание воды в товарном метаноле не превышает 0,08%.

Готовым продуктом стадии ректификации является метанол-ректификат (марки А), который (применительно к условиям РФ) должен соответствовать нормам ГОСТ 2222-95 «Метанол технический».

Перечисленные стадии применимы ко всем (почти ко всем) типам производств, и общая схема процесса верна вне зависимости от технологических решений.

Одной из главных мировых тенденций в производстве метанола является переход на мега-установки, которые в большом количестве стали строиться в период 1990-2006 гг. За это время на Ближнем Востоке и в Латинской Америке появились 22 новых завода, суммарной мощностью почти 20 млн. тонн метанола в год. Мощность установок увеличилась с 1500 тонн в сутки до 5000 тонн. Одним из примеров такого рода производств служит завод в Тринидаде, построенный One Synergy Alliance (Johnson Matthey Catalysts and Davy Process Technology). На заводе действует установка M5000 и используется традиционный паровой риформинг метана.

На рисунке 10.1 ниже представлена классическая схема производства метанола.

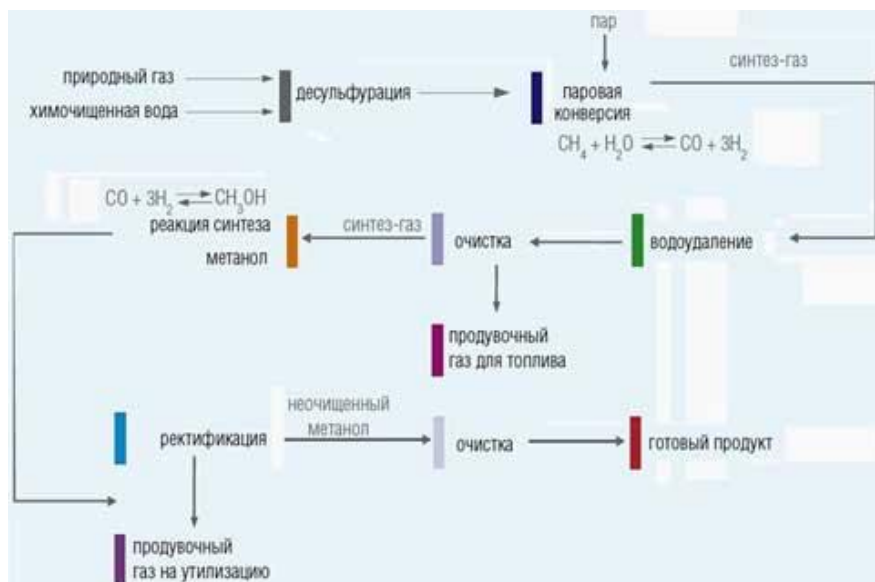
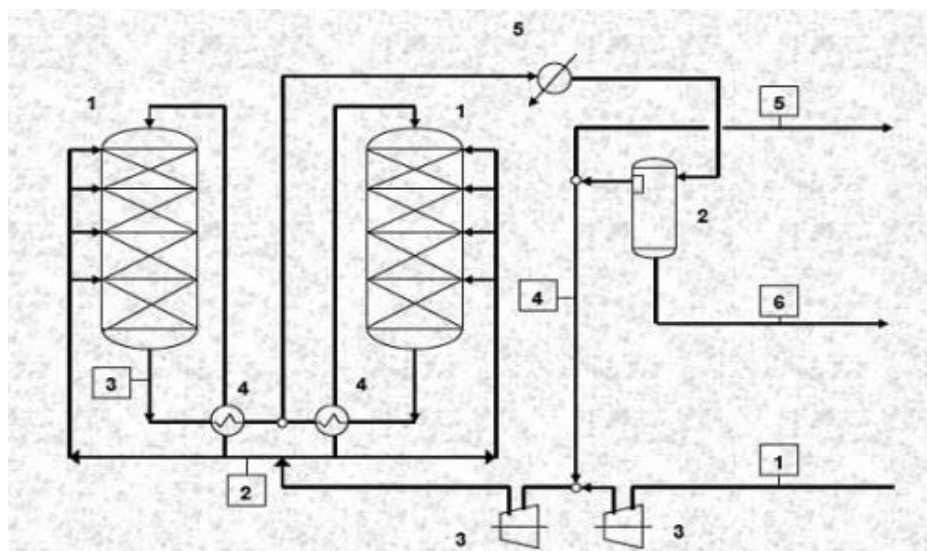


Рис. 10.1 Общая схема производства метанола



1 – реактора синтеза метанола, 2 – сепаратор метанола-сырца, 3 – компрессора, 4- рекуперационные теплообменники, 5 – конденсатор метанола-сырца.

Рис. 10.2. Технологическая схема реакторного блока синтеза метанола М-750

Представленная схема рис.10.1 является классической. Технологическая схема реакторного блока синтеза метанола М-750, которая в частности установлена в Томске, выглядит согласно рис.10.2.

Рассмотрим технологические решения, предлагаемые основными мировыми лицензиаторами метанольных производств.

Метод повышения производительности установки парового риформинга без увеличения ее размеров заключается в использовании установки пред-риформинга. Это хорошо отработанная технология, впервые примененная компанией British Gas под названием процесса «Каталитического обогащения газа» при производстве бытового газа из лигроина в 1960-х гг.

В компании Toyo Engineering создали схему «TAS –R», позволяющую увеличить силу реакции парового риформинга в адиабатических условиях с помощью разделения пред-риформера на два реактора и возврата технологического газа в конвекционную зону установки для промежуточного дополнительного нагревания (Рис.10.1).

Из-за очень большого размера традиционных установок парового риформинга, на мега-заводах были предприняты попытки найти им альтернативу. Компания One Synergy предложила альтернативную установку, известную как «Compact Reformer» («Компактный риформер»), в которой теплота сгорания подается к каталитической трубе конвекцией, а не излучением. Она представляет собой вертикальный теплообменник, установленный на вершине камеры сгорания.

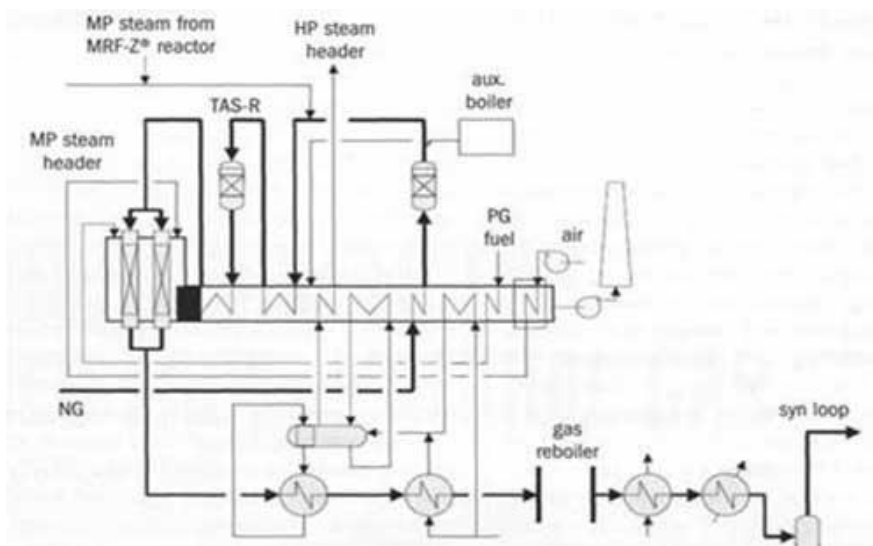


Рис. 10.3. Схема синтеза метанола «TAS –R», разработанная Toyo Engineering

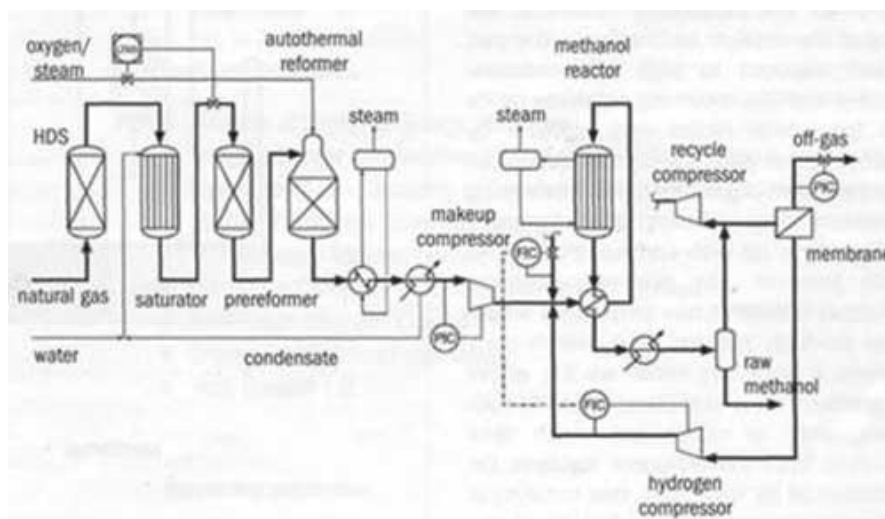


Рис.10.4. Схема синтеза метанола на основе автотермического риформинга, разработанная Topsøe

Некоторые лицензиаторы предлагают автотермический риформинг, в котором теплота обеспечивается за счет сгорания части технологического газа в адиабатическом реакторе вместо внешнего сжигания. АТР может действовать при более высоком давлении, чем обычная печь, что позволяет экономить на необходимости компрессии на следующих этапах процесса.

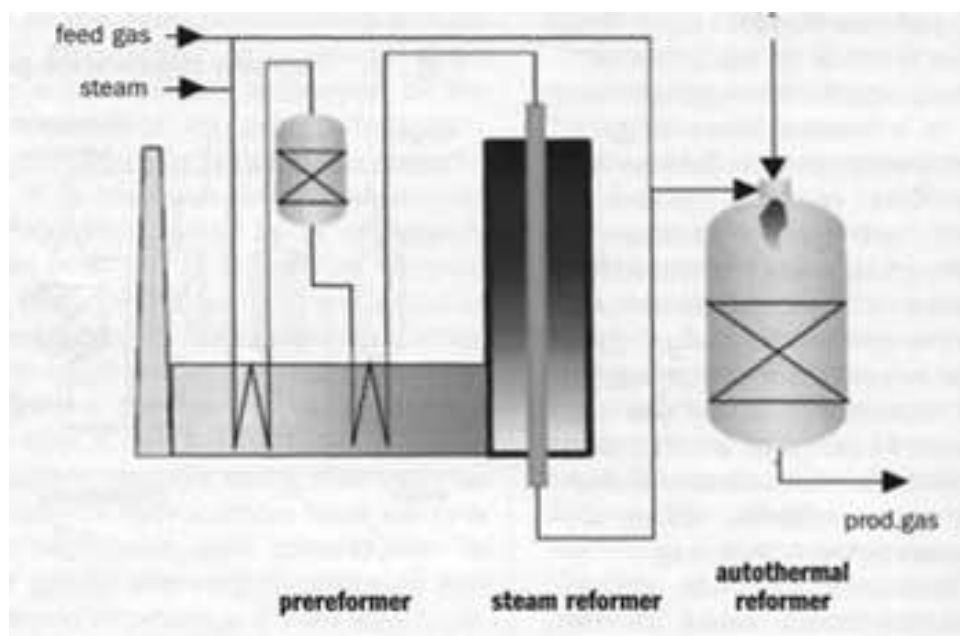


Рис. 10.5. Схема комбинированного риформинга (Lurgi)

На рис.10.4 показан процесс производства метанола по Haldor Topsøe на основе АТР. В этой технологической схеме также используется пред-риформер.

Процесс включает в себя следующие основные этапы: поступающий природный газ десульфурится и насыщается паром. Затем технологический газ подвергается пред-рифформингу и повторному нагреванию до 650°C в печи прямого нагрева. Эта температура имеет большое значение, т.к. если подать технологический газ в установку АТР при более низкой температуре, потребление кислорода (около 0,6 т на 1 т метанола) увеличится. В установке АТР газ вступает в реакцию с паром и кислородом, в результате чего образуется крайне реактивный синтез-газ.

На рис. 10.5 представлена схема комбинированного риформинга, предложенный Lurgi.

Модернизация реакторного блока также позволяет существенно увеличить производительность завода. В 1970-х гг. были популярны осевые реакторы. Современные реакторы, такие как ARC, разработанный Casale в сотрудничестве с ICI (ныне Johnson Matthey), а также реактор CMD, разработанный Haldor Topsøe, являются оптимизированными многослойными охлаждающими осевыми моделями, созданными для модернизации реакторами первых поколений.

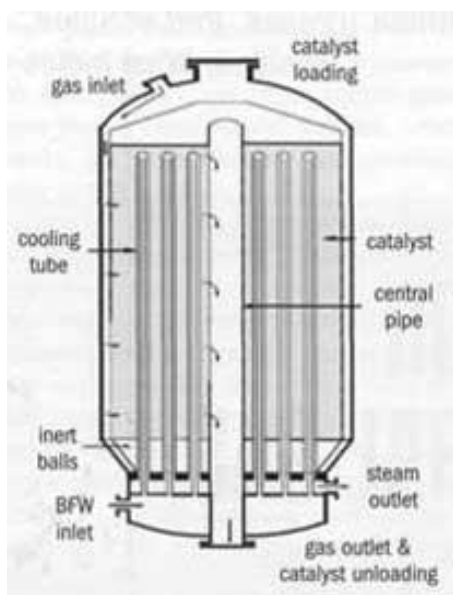


Рис. 10.6. Реактор синтеза метанола MRF-Z, разработанный Тоуо

Существуют различные варианты реакторов такого типа. На рис. 10.6 представлен реактор MRF-Z (Тоуо). В данном случае синтез-газ проникает через верхнюю часть реактора и проходит сквозь решетки вертикальных байонетных водных труб к центральной коллекторной трубе, выходя из сосуда через нижнее отверстие. Как и у всех центробежных реакторов, перепад давления очень низок. Использование байонетных труб позволяет избежать проблем, вызываемых тепловым напряжением, а также делает возможным свободный сток.

Осмотр труб в процессе эксплуатации также несложен, поскольку внутренняя труба может выниматься из реактора.

Мощность преобразователя MRF-Z можно увеличивать до очень больших величин (до 10 000 т/день) простым увеличением его высоты. Правда, естественная циркуляция питающей котел воды невозможна при таких масштабах, поэтому придется использовать циркуляционные насосы. В реакторе Lurgi с водяным охлаждением катализатор находится внутри труб, а вода – в межтрубном пространстве.

Температура процесса контролируется регулировкой давления пара. Для очень крупных заводов компания Lurgi предусмотрела последовательное соединение реактора с водяным охлаждением и газоохлаждаемого реактора (Рис.10.7). Газ подогревается в газоохлаждаемом реакторе, а затем проходит в реактор с водяным охлаждением, где и происходит реакция. Нагретый технологический газ возвращается затем в реактор, охлаждаемый газом, где реакция заканчивается при менее интенсивных условиях.

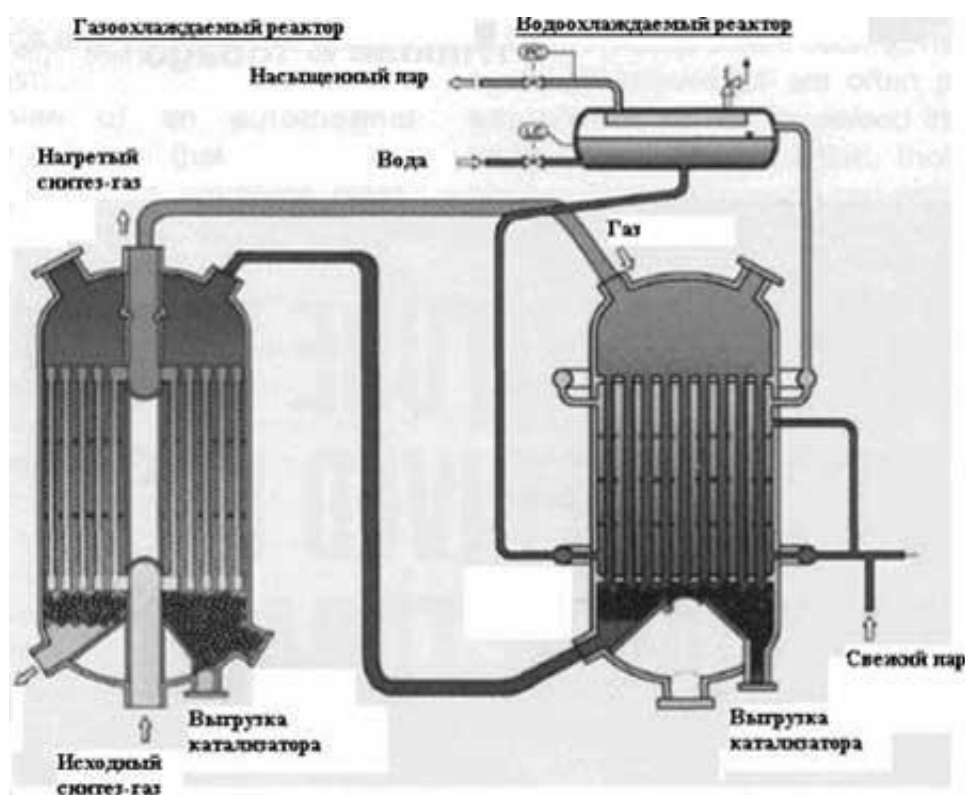


Рис. 10.7. Каскадная система реакторов для мега-установок (Lurgi)



Компания Methanol Casale, заключившая альянс с известной компанией по конструированию печей для риформинга Foster Wheeler, в начале нынешнего десятилетия представила свой реактор с водяным охлаждением.

Коммерческий выпуск идет с 2002 г. Данный реактор отличается от других расположенными по радиусу вместо труб вертикальными пластинами – элементами теплообменника, призванных обеспечивать охлаждение (Рис 1.6). Сообщается, что такое устройство более эффективно и компактно, чем трубное охлаждение, сокращает количество катализатора и, следовательно, размер реактора, необходимого для достижения заданной производительности. Casale продолжили работу над данным типом реактора и недавно выпустили еще два изотермических реактора, доклад о которых будет зачитан на конференции Nitrogen & Syngas 2007 в Бахрейне в конце февраля.

## **11. Технологии производства метанола: синергетический способ**

Изобретение относится к объединенному синергетическому способу производства метанола и производству третичных бутиловых эфиров низших алкилов частичным окислением тяжелых фракций углеводородов.

Синергетический способ производства метанола включает электролиз воды с получением водорода и кислорода, обеспечение питающего потока органического горючего топлива, подачу по крайней мере части кислорода вместе со стехиометрическим количеством органического горючего топлива в реактор частичного окисления для получения отходящих газов, включающих моноокись углерода и водорода, подачу стехиометрического количества монооксида углерода и водорода в синтезатор метанола для производства метанола. Преимуществом настоящего изобретения является то, что процесс может стать эффективной губкой для двуоксида углерода, одного из основных соединений выхлопных (тепличных) газов.

Настоящее изобретение относится к объединенному синергетическому способу производства метанола, в котором, по существу, снижено выделение отходящих газов и предпочтительнее оно является незначительным.

Изобретение также относится к способу производства третичных бутиловых эфиров низших алкилов посредством процесса частичного окисления тяжелых фракций углеводородов, в котором снижено выделение отходящих газов или предпочтительнее оно является незначительным.

Третичные бутиловые эфиры низших алкилов, такие как метил-трет-бутиловый эфир (МТБЕ) и/или этил-трет-бутиловый эфир (ЕТБЕ), могут добавляться к бензину в качестве оксигената. Такие эфиры являются относительно слаболетучими компонентами, которые можно использовать для увеличения октанового числа бензина. Эти эфиры могут производиться из метанола. Обычным процессом получения метанола является конвертирование водяным паром. Согласно этому процессу метан реагирует с паром при высоких температурах и давлениях. Традиционно в качестве источника метана используется природный газ. Согласно этому процессу менее 85% природного газа конвертируется в метанол. Остаток природного газа используется как топливо для процесса. Одним из недостатков процесса конвертирования паром является то, что он использует ценный коммерческий продукт, а именно природный газ, для получения метанола. Еще одним недостатком конвертирования паром является то, что в результате осуществления этого процесса выделяется значительное количество отходящих газов.

**Альтернативным способом производства метанола является способ газификации Техасо.**

Согласно этому способу углеводородное сырье, как, например, природный газ, подвергают частичному окислению чистым кислородом с получением моноокси углерода (СО) и водорода. Кислород получают из криогенной установки. Затем окись углерода и кислород подаются в стехиометрическом соотношении в синтезатор метанола.

В качестве дополнительной альтернативы в качестве сырья для процесса частичного окисления может использоваться тяжелое дистиляционное масло с низким числом с получением масла с более высоким числом.

Молярное соотношение монооксида углерода и водорода в полученном сырье для синтезатора равно один к четырем для воздействия на синтез метанола. Соответственно, смесь монооксида углерода и водорода подвергают воздействию процесса перемещения воды, который конвертирует примерно половину монооксида углерода, т.е. углерода из масляного сырья и углерода из криогенной сепарации, в двуокись углерода. Затем двуокись углерода должна быть отделена от сырьевого потока, что требует обширного и дорогостоящего капитального оборудования, и последующих эксплуатационных затрат. Затем моноокись углерода и водород приблизительно в стехиометрических соотношениях подаются в реактор для производства метанола. Одним из недостатков этого процесса является то, что для получения кислорода для реакции частичного окисления требуется криогенная установка. Дополнительным недостатком этого процесса является то, что реакция перемещения воды требуется для получения стехиометрических количеств монооксида углерода и водорода для синтезатора метанола. Кроме того, в этом процессе, по существу, половина монооксида углерода, т.е. углерод и кислород, конвертируются в двуокись углерода, которая не способствует далее этому процессу. Высокий уровень двуоксида углерода, отходящий газ (тепличный газ) создает негативно воздействующий на окружающую среду аспект использования метаноловых топлив и имеет очень существенные потери используемой энергии. Соответственно, использование масла с низким октановым числом, имеющегося в избытке, не может сравниться по стоимости с расходом природного газа с высоким октановым числом.

Согласно настоящему изобретению создан синергетический способ производства метанола, включающий этапы:

- электролиз воды для получения водорода и кислорода;
- обеспечение сырьевого потока органического горючего топлива;
- подача, по крайней мере, части кислорода, полученного на этапе: а), вместе со стехиометрическим количеством упомянутого органического

горючего топлива в реактор частичного окисления для получения отходящих газов, содержащих моноокись углерода и водород;

- подача, по крайней мере, части упомянутых моноокси углерода и водорода в синтезатор метанола для получения метанола;

- добавление дополнительного водорода в упомянутый синтезатор метанола для обеспечения стехиометрического питания водородом и моноокисью углерода упомянутого синтезатора метанола.

Согласно дополнительному варианту настоящего изобретения способ включает следующие этапы:

- электролиз воды с получением водорода и кислорода;

- обеспечение сырьевого потока органического горючего топлива;

- подача, по крайней мере, части кислорода, полученного на этапе а), вместе со стехиометрическим количеством упомянутого органического горючего топлива в реактор частичного окисления для получения отходящих газов, содержащих моноокись углерода и водород;

- обеспечение подачи сырьевого потока двуокиси углерода для охлаждения упомянутого реактора частичного окисления с тем, чтобы повысить температуру упомянутой двуокиси углерода до температуры выше температуры диссоциации упомянутой двуокиси углерода;

- подача упомянутой нагретой двуокиси углерода в упомянутый реактор частичного окисления;

- подача по крайней мере части упомянутых моноокси углерода и водорода в синтезатор метанола для получения метанола;

- добавление дополнительного водорода в упомянутый синтезатор метанола для получения стехиометрической загрузки водорода и моноокси углерода в упомянутый синтезатор метанола.

В дополнительном альтернативном варианте метанол может быть соединен с изобутанолом для получения метил-трет-бутилового эфира.

В дополнительном необязательном варианте способ также может включать синтезатор изобутилена, в котором бутан и пар соединяются с получением изобутилена и водорода.

Одним из преимуществ настоящего изобретения является использование электролиза для получения чистого кислорода и чистого водорода. Электролизная установка может работать, используя излишки энергии от энергоподводящих компаний. Традиционно энергоподводящие компании снижают потребление электричества по вечерам и выходным дням. Однако с точки зрения рентабельности предпочтительнее поддерживать работу генераторных станций на постоянной основе. Соответственно, можно получить значительное количество избыточной энергии по очень низким ценам. Излишки энергии могут использоваться для производства водорода и кислорода очень высокой чистоты. Водород и кислород могут накапливаться для использования, когда они могут потребоваться в производстве монооксида углерода.

Дополнительным преимуществом настоящего способа является то, что использование электролиза приводит к получению одновременно кислорода для реактора частичного окисления и водорода, который может использоваться для получения стехиометрического баланса монооксида углерода и водорода, подаваемого в синтезатор метанола.

Водород для синтезатора метанола может быть получен как из реакции частичного окисления, так и в качестве побочного продукта производства изобутилена. В таком варианте водород из электролизной установки может собираться и продаваться как коммерческий продукт. Способ особенно хорошо приспособлен для использования тяжелых углеводородных фракций, таких как газойль или кубовые остатки от крекинга сырой нефти. Способ имеет множество источников водорода, как, например, от производства изобутилена или из реактора частичного окисления, который может использоваться для получения стехиометрического количества водорода для добавления в синтезатор метанола без использования высококачественного водорода, производимого электролизной установкой, или без осуществления реакции перемещения воды.

В способ также может быть включен этаноловый ферментатор. Для получения метанола в этаноловый ферментатор могут быть добавлены предшественник спирта и пар. Этанол может быть конвертирован, используя изобутилен с получением ЕТВЕ и дополнительных количеств водорода, используемого для увеличения производства метанола.

В дополнительном альтернативном варианте может быть необязательно добавлен реактор для производства газа. Реактор для производства газа нагревает двуокись углерода, например, двуокись углерода из этанолового ферментатора, для получения монооксида углерода. Моноокись углерода используется как дополнительное сырье для метанолового синтезатора. Увеличенное количество монооксида углерода, подаваемое в синтезатор метанола, требует увеличения количества водорода, подаваемого в синтезатор метанола. Увеличенная потребность в водороде может быть обеспечена за счет побочного продукта из синтезатора изобутилена. Если необходимо, дополнительный водород может быть получен от электролиза.

Согласно дополнительному альтернативному варианту в процесс может быть включена согенерирующая установка. В согенерирующей установке часть углеводородного переработанного сырья может сжигаться для получения пара, электричества и отходящих газов. Электричество может использоваться для питания электроэнергией электролизной установки. Пар может использоваться в различных местах по всему процессу, как, например, для сжатия газов, нагнетания жидкостей, этапов нагревания в процессе, как, например, в ферментации, дистилляции и других. Отходящие газы могут использоваться для обеспечения источников двуоксида углерода для реактора для производства газа. Соответственно, добавление согенерирующей установки может быть также использовано для создания эффективного объединенного процесса производства МТВЕ и ЕТВЕ, в то же время значительно снижающего или исключаящего выделение отходящих (тепличных) газов.

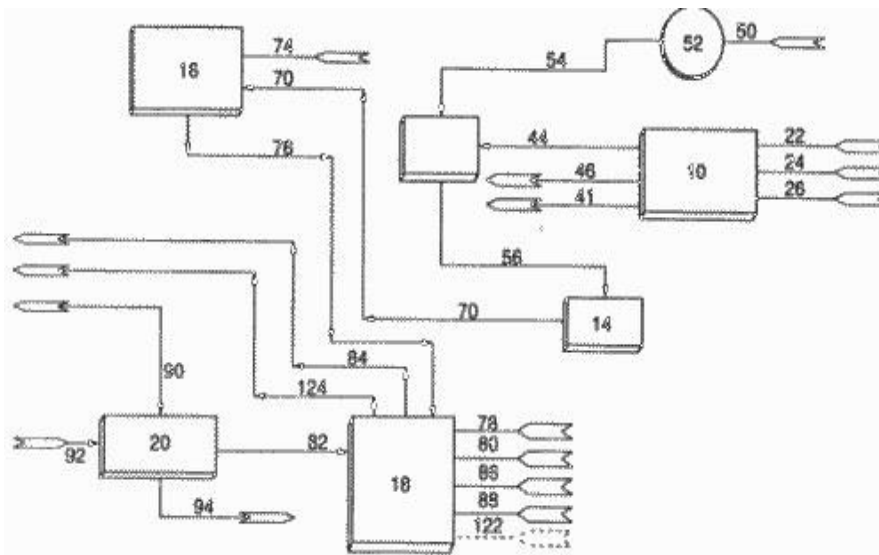


Рис. 11.1 Технологическая схема процесса варианта-1

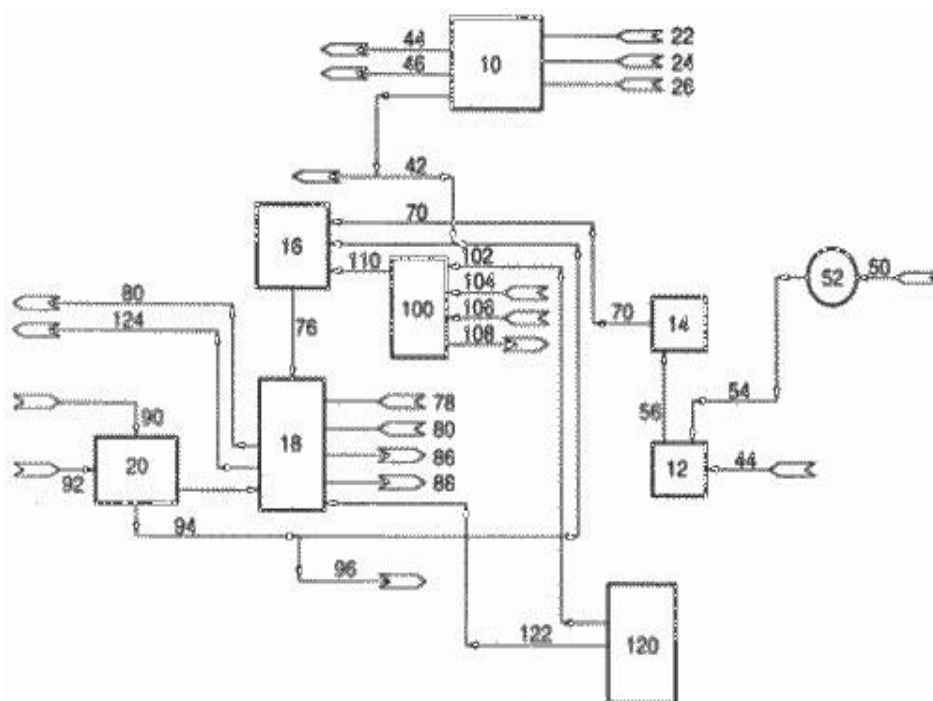


Рис. 11.2 Технологическая схема варианта-2, демонстрирующей использование установки для производства газа для получения части монооксида углерода для синтезатора метанола

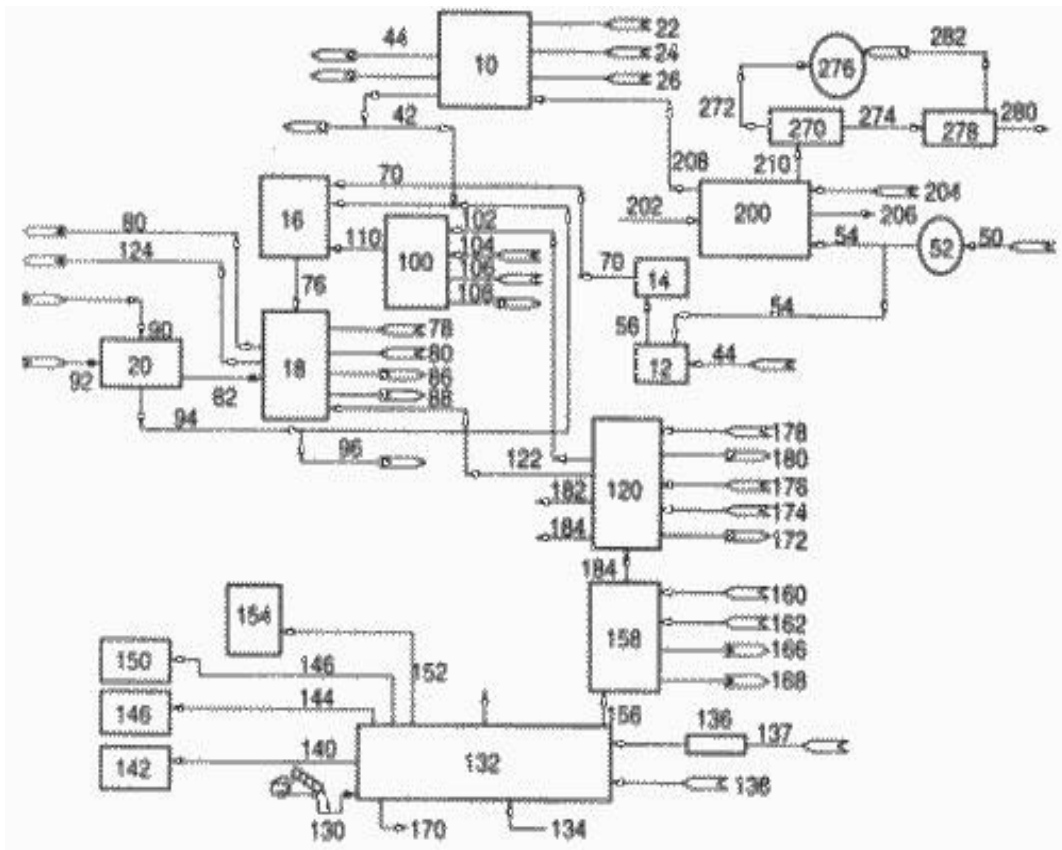


Рис. 11.3 Технологическая диаграмма процесса варианта-3 производства этанола

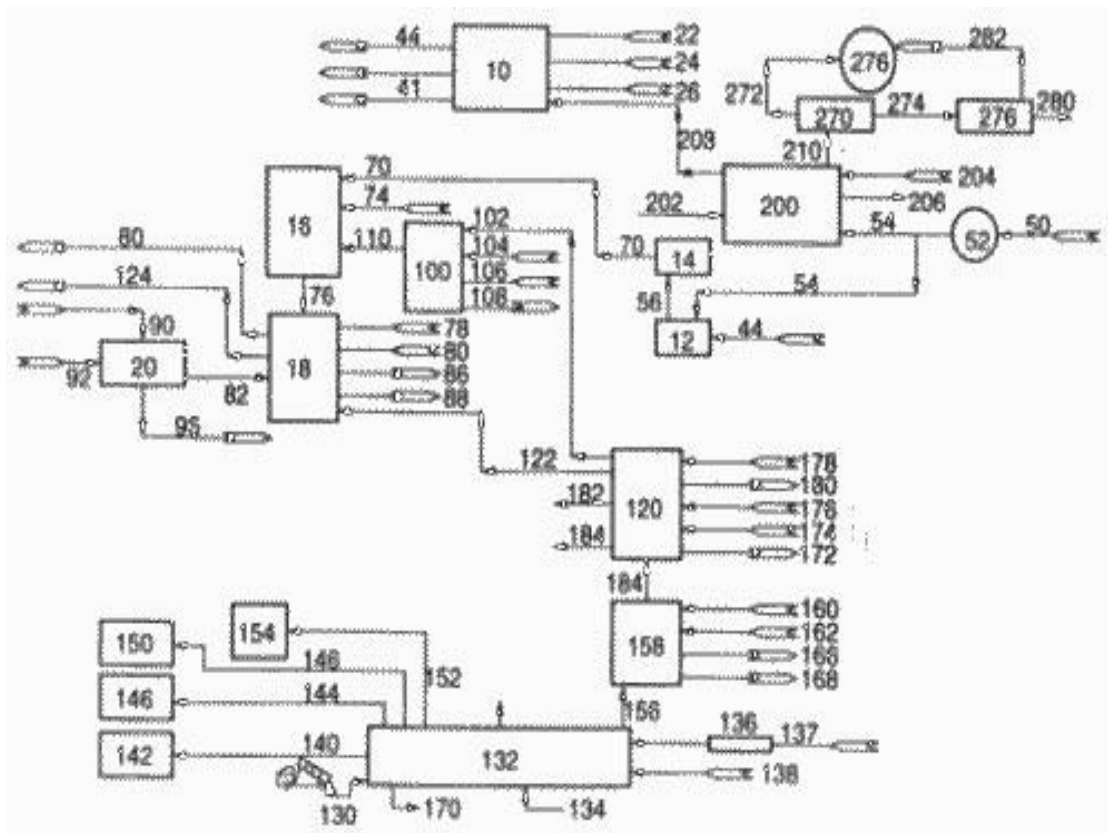


Рис. 11.4 Вариация технологической схемы рис. 11.3





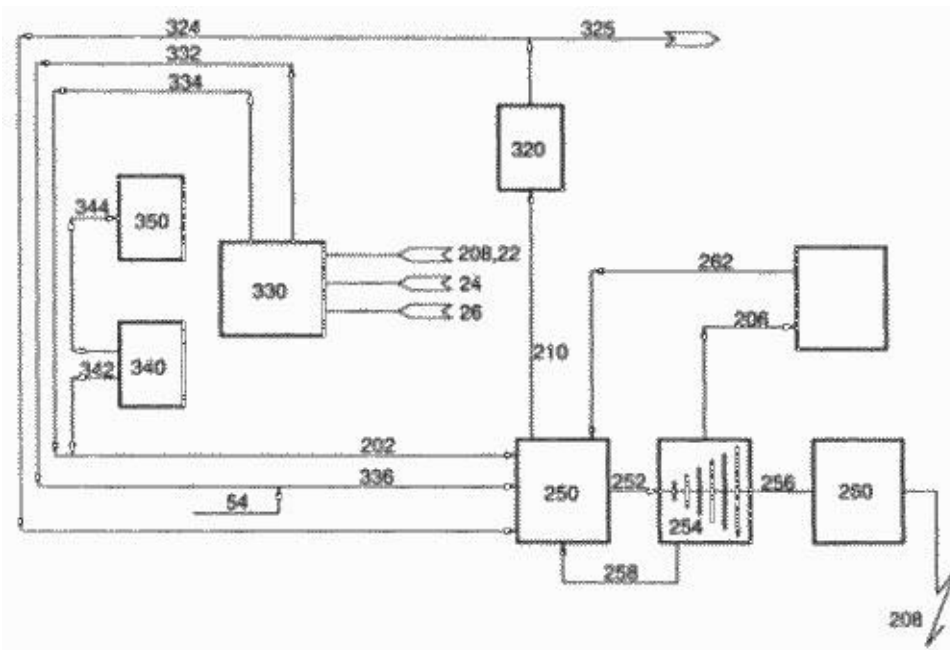


Рис. 11.8 Технологической диаграммой процесса, включающей согенерирующую установку с единственным циклом

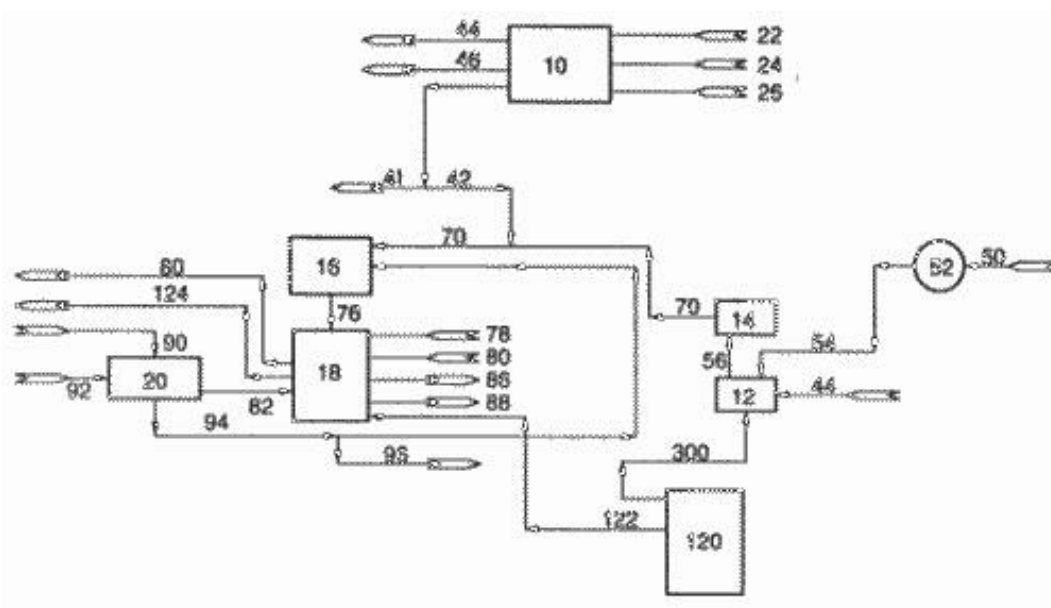


Рис. 11.9 Вариация технологической схемы рис. 11.2



Двуокись углерода должна нагреваться реакционными продуктами реактора частичного окисления до или выше температуры диссоциации двуокиси углерода. Как только двуокись углерода нагревается до этой температуры, она диссоциирует с образованием монооксида углерода, которая затем может подаваться в синтезатор метанола, и кислород, который может подаваться в реактор частичного окисления. Эти и другие преимущества настоящего изобретения становятся более понятными из последующего описания и приложенных чертежей предпочтительного варианта способа, который является предметом изобретения.

### **Описание предпочтительного варианта**

Как показано на рис. 11.1, согласно предпочтительному варианту настоящего изобретения процесс включает электролизную установку 10, реактор частичного окисления 12, газоочистную установку 14 и синтезатор метанола 16. Процесс также может включать синтезатор эфира 18 для производства третичных бутиловых эфиров низшего алкила, а также синтезатор изобутилена 20.

Электролизная установка 10 использует электричество для получения водорода, кислорода и, необязательно, тяжелой воды ( $D_2O$ ). Электричество подается к электролизной установке посредством кабелепровода 22. В электролизных ячейках подвергаемая электролизу вода обычно течет постоянным потоком. Соответственно, электричество, подаваемое к электролизной установке 10, подается в выпрямитель постоянного тока (не показан) для получения постоянного электрического тока, который затем используется в электролизных ячейках электролизной установки 10. Вода, например, в виде конденсата питающей воды бойлера, и электролит, например, гидроксид натрия (едкий натр), подаются посредством технологических потоков 24 и 26 соответственно в электролизную установку 10. Как показано на фиг. 6, электролизная установка 10 может содержать множество электролизных ячеек 28, которые используются для электролиза воды в водород и кислород. Водород и кислород разделяются с помощью известных средств и могут транспортироваться в емкости или сосуды 30 и 32 соответственно.

Затем водород и кислород могут быть сжаты компрессорами 34 и 36 соответственно. Сжатый кислород затем может накапливаться в накопительном сосуде 38. Аналогично сжатый водород может накапливаться или храниться в накопительном водородном сосуде 40. Накопительные сосуды 38 и 40 обеспечивают резервуары кислорода и водорода, которые могут использоваться при необходимости в процессе. Водород подается в накопительный сосуд 40 посредством питающего потока 41, и кислород подается в накопительный сосуд 38 посредством питающего потока 37. Если в электролизной ячейке 28 получают тяжелую воду, последняя подается в подходящий накопительный сосуд (не показан) посредством технологического потока 46.

Электролиз является очень энергоемким процессом. Согласно настоящему процессу, электричество, используемое в электролизной установке 10, является избыточным электричеством, которое можно получать в непиковые часы по очень низкой цене от энергетических корпораций. Альтернативно, как будет рассмотрено ниже, согенирующийся реактор может работать на постоянной основе для производства технологического пара, используемого в промышленности. Однако потребность в электричестве может снижаться по ночам или выходным дням. В эти непиковые часы электричество может быть не востребовавшимся и может использоваться для работы электролизных ячеек 28. Аналогично различные виды энергии обычно подаются несколькими генерирующими станциями в течение дня для питания электричеством различных предприятий и промышленности. По вечерам и выходным дням промышленные предприятия замедляют или прекращают работу и, соответственно, потребляют меньше электроэнергии. Однако генерирующее оборудование может поддерживаться в рабочем состоянии во время этих периодов времени, и излишки энергии затем могут быть доступны по очень низким расценкам для использования в процессе согласно настоящему изобретению. Соответственно, согласно настоящему процессу электролизная установка может использоваться для преобразования излишков электроэнергии в накопленную химическую энергию (а именно, в форме кислорода и водорода).

Накопленная химическая энергия затем может стать доступной для использования в удобное время оборудованием, которое работает в процессе согласно настоящему изобретению. Реактор частичного окисления 12 включает реактор частичного окисления для конвертирования источника углеводородов, по существу, в моноокись углерода и водород. Другие газы частичного окисления могут включать в небольших количествах пар, двуокись углерода и сульфид водорода.

Какие конкретно газы производятся в реакторе частичного окисления зависит, в частности, от того, какое углеводородное сырье перерабатывается в этом реакторе. Предпочтительнее углеводородное сырье, используемое в настоящем процессе, является продуктом с относительно низким числом и предпочтительнее включает тяжелое масло, такое как газойль (который имеет температуру кипения выше чем около 650° F (343,33°С) или кубовые остатки (которые имеют температуру кипения около 1000° F (537,78°С) от переработки нефти. Обычно отношение водорода к углероду в этих нефтепродуктах составляет около 2:1.

Как видно из рис. 11.1, масло может доставляться посредством трубопровода 50 в накопительный резервуар 52. Масло транспортируется из накопительного резервуара 52 посредством технологического потока 54 в реактор частичного окисления 12. Кислород подается посредством технологического потока 44 из электролизной установки 10 в реактор частичного окисления 12. Предпочтительнее, реактор частичного окисления 12 использует некаталитический процесс частичного окисления, в котором углеводородное сырье реагирует при высокой температуре и обычно высоком давлении с кислородом, обогащенным кислородом воздухом или воздухом. Предпочтительнее, как видно из рис. 1, кислород из электролизной установки 10 используется в реакторе частичного окисления 12. В процессе производится главным образом моноокись углерода с небольшим количеством двуокиси углерода, пара и, если сырье содержит серу, сульфид водорода. Процесс эффективно расходует сырье, не производя тяжелых углеводородов, дегтя и других потенциально создающих проблемы побочных продуктов, таких как окислы серы или азота.

Обычно реактор частичного окисления работает при температуре от около 1200°C до около 1500°C. Рабочее давление обычно составляет от около 15 до около 85 бар (0,15-0,85 Па). При этих условиях процесса, по существу, все перерабатываемое углеводородное сырье конвертируется в отходящие газы.

Газ, выходящий из реактора частичного окисления, может охлаждаться посредством контактирования с водой в закалочной камере или может использоваться для питания парового котла-утилизатора посредством косвенного теплообменника (не показан). Альтернативно, как будет рассмотрено далее, газ может охлаждаться входящим потоком двуокиси углерода.

Преимуществом реактора частичного окисления является то, что часть углеродного топлива не используется для создания тепла для процесса. Это сравнимо с конвертированием метана паром, в котором около 15% или более перерабатываемого природного газа расходуется для обеспечения процесса энергией. Другим преимуществом настоящего процесса является то, что благодаря высоко восстановительной атмосфере в реакторе не образуются выделения окислов азота, окислов серы или двуокиси углерода. Реактор частичного окисления 12 работает на основе нулевой эмиссии, т.е. эмиссия или выделение вредных отходящих (тепличных) газов, по существу, незначительна.

Отходящие газы из реактора частичного окисления транспортируются посредством технологического потока 56 в установку газоочистки 14. Установка газоочистки 14 обрабатывает отходящие газы для удаления нежелательных соединений из монооксида углерода и водорода. Например, во время реакции частичного окисления может образовываться сульфид водорода. Сульфид водорода отравляет катализатор, используемый в синтезаторе метанола 16. Соответственно, вредные количества сульфида водорода необходимо удалить. Сульфид водорода может быть удален посредством использования процесса на основе аминирования, например, такого, который использует MDEA. Также могут быть удалены и другие побочные продукты, как, например, пар или окислы следов элементарных металлов.

Газоочистная установка 14 производит, по существу, чистые пары монооксида углерода и водорода 70. Если в качестве перерабатываемого сырья используется тяжелое масло, отношение монооксида углерода к водороду в отходящих газах составляет приблизительно 1:1 (т.е. 2 водородных атома на каждый углеродный атом).

Метанол содержит 4 атома водорода на каждый атом углерода. Соответственно, дополнительный компенсирующий водород должен подаваться таким образом, чтобы в синтезатор метанола 16 можно было подавать стехиометрические количества монооксида углерода и водорода.

Синтезатор метанола 16 конвертирует моноокись углерода и водород в метанол. Моноокись углерода и водород подаются в синтезатор метанола посредством технологического потока 70, и дополнительный водород может подаваться в синтезатор метанола посредством технологического потока 74.

Дополнительный водородный поток 74 используется для гарантирования того, что в синтезатор метанола 16 подается, по существу, стехиометрическое количество водорода и монооксида углерода. Как упоминалось выше, в зависимости от используемого перерабатываемого сырья дополнительный водород может быть необходим для обеспечения, по крайней мере, примерно стехиометрического количества монооксида углерода и водорода. Метанол может храниться в накопительном резервуаре (не показан) или продаваться как товар на рынке. Альтернативно, некоторое количество или весь метанол могут отправляться посредством технологического потока 76 в синтезатор простого эфира 18. Поток монооксида углерода и водорода в синтезатор метанола 16 предпочтительнее имеет стехиометрическую пропорцию. Соответственно, молярное соотношение монооксида углерода и газообразного водорода предпочтительнее составляет около 1:2 (т.е. четыре атома водорода на каждый атом углерода).

Водород для синтезатора метанола 16 может быть получен из накопительного резервуара водорода. Резервуар может содержать водород, полученный из электролизной установки 10 и/или изобутиленового синтезатора 20 и/или любого имеющегося в наличии источника.



Необходимо понимать, если для реактора частичного окисления используется тяжелое углеводородное перерабатываемое сырье, газоочистная установка 14 будет производить только около половины количества водорода, необходимого для синтезатора метанола 16. Соответственно, дополнительный водород из электролизной установки может использоваться в дополнение к водороду из газоочистной установки 14. Альтернативно, если оборудование включает изобутиленовый синтезатор 20, водород, производимый в изобутиленовом синтезаторе 20, может использоваться для дополнительного питания водородом синтезатора метанола 16.

Метанол из синтезатора метанола 16 подается посредством технологического потока 76 в синтезатор простого эфира 18. Как видно из рис. 11.1, пар, вода и изобутилен подаются посредством технологических потоков 78, 80 и 82 соответственно в синтезатор 18. Синтезатор 18 конвертирует изобутилен, пар, метанол и воду в МТВЕ, тепло и сточную воду, обозначенные технологическими потоками 84, 86 и 88 соответственно. Как показано на фиг. 1 пунктирной линией, в синтезатор 18 может подаваться этанол для получения как ЕТВЕ, так и МТВЕ. Одним из особых преимуществ этого процесса является производство ЕТВЕ. ЕТВЕ более эффективен как оксигенат и увеличитель октанового числа. Однако эти преимущества в настоящее время исключаются из-за дороговизны производства ЕТВЕ. Однако ЕТВЕ может производиться эффективнее и дешевле путем подачи этанола посредством технологического потока 122 в синтезатор простого эфира 18. В дополнительном варианте некоторое количество или весь метанол 76 может храниться или продаваться как товар на рынке.

МТВЕ может транспортироваться посредством трубопровода в накопительный резервуар, откуда он может, по существу, использоваться в установке или продаваться как товар на рынке. Изобутилен для синтезатора 18 может быть получен в виде товара с рынка. Альтернативно, как видно из рис. 11.1, изобутилен может быть получен из изомеризации/изобутиленового синтезатора 20.

Технологический пар и бутан подаются посредством технологических потоков 90 и 92 соответственно в изобутиленовый синтезатор для производства изобутиленового потока 82.

В целом процесс, показанный на рис. 11.1, является синергетическим процессом производства МТВЕ. Процесс является выгодным, поскольку в результате его осуществления в окружающую среду не выделяются отходящие (тепличные) газы. Процесс использует излишки энергии и нефтехимические продукты с низким октановым числом для производства МТВЕ более дешевым и незагрязняющим способом. Потенциальные источники водорода для синтезатора метанола 16 более подробно показаны на рис. 11.2. Как видно из рис. 11.2, водород может быть получен из электролизной установки 10 (технологический поток 42) и/или из изобутиленового синтезатора 20 (технологический поток 94). Водород из электролизной установки 10 (технологический поток 41) и избыточный водород из изобутиленового синтезатора 20 (технологический поток 76) могут подаваться в центральный накопитель водорода (например, накопительный бак 40, показанный на рис. 11.6). Затем необходимое количество водорода может подаваться в синтезатор метанола 16. Однако водород из каждого из этих источников имеет различную чистоту. Каждый из них может храниться отдельно для использования впоследствии в процессе или для продажи в качестве товара на рынке. Например, как видно из рис. 11.2, водород из изобутиленового синтезатора 20 и электролизной установки 10 могут храниться отдельно и подаваться при необходимости в синтезатор метанола 16. Соответственно, водород из электролизной установки 10 может подаваться посредством технологического потока 41 в накопитель водорода 40. Водород из изобутиленового синтезатора 20 подается технологическим потоком 94 в синтезатор метанола 16. Излишек водорода может быть выведен из технологического потока 94 в накопительное оборудование посредством технологического потока 96 для использования впоследствии или продажи. Соответственно, синтезатор метанола может питаться водородом из электролизной установки 10 и/или изобутиленового синтезатора 20.

В альтернативном предпочтительном варианте реактор для производства газа 100 преобразует двуокись углерода в моноокись углерода путем диссоциации двуокиси углерода в моноокись углерода и кислород при повышенной температуре.

Предшествуя этому процессу, двуокись углерода подается в реактор для производства газа 100 посредством потоков 102 и 104. Предпочтительнее, чтобы двуокись углерода находилась при атмосферном давлении. Пар подается в реактор для производства газа 100 посредством технологического потока 106. Пар используется для нагревания слоя в реакторе, и через этот нагретый слой или над ним пропускают двуокись углерода. Проходя над нагретым слоем, двуокись углерода нагревается до температуры выше температуры диссоциации двуокиси углерода (приблизительно 1100°C при 1 атм) Сбросный пар удаляется из реактора посредством потока 108. Моноокись углерода из реактора для производства газа 100 используется для пополнения монооксида углерода из реактора частичного окисления 12. Это увеличение количества перерабатываемого сырья в синтезаторе метанола 16 может использоваться для увеличения выхода метанола из синтезатора метанола 16. Увеличение количества монооксида углерода в синтезаторе метанола 16 также требует ввода дополнительного водорода. Как уже упоминалось выше, водород может быть получен путем выпуска некоторого количества водорода, который в противном случае может продаваться как побочный продукт процесса. Предпочтительнее, чтобы водород, который используется в синтезаторе метанола 16, происходил из электролизной установки 10 и/или изобутиленового синтезатора 20.

Двуокись углерода для реактора для производства газа 100 может поступать из других процессов внутри установки. Примером таких процессов является этаноловый ферментатор 120. Этаноловый ферментатор 120 производит этанол, который представлен как технологический поток 122 на рис. 11.2. Побочным продуктом ферментаторов 120 является двуокись углерода, которая может подаваться посредством технологического потока 102 в реактор для производства газа 100. Альтернативно, двуокись углерода из альтернативного источника, например, покупаемая на рынке, также может подаваться посредством технологического потока 104 в реактор для производства газа 100.

Одним из преимуществ добавления этанолового ферментатора 120 является экспансия синтезатора простого эфира 18 до производства как ЕТВЕ, так и МТВЕ. Соответственно, синтезатор простого эфира 18 может включать, в дополнение к метаноловому риформеру, этаноловый риформер для производства ЕТВЕ (технологический поток 124).

Дополнительный альтернативный предпочтительный вариант изображен на рис. 11.3. Этот вариант является модификацией варианта, изображенного на рис. 11.2. В частности, вариант демонстрирует процесс использования твердых муниципальных отходов для получения сырья для этанолового ферментатора 120.

Как видно из рис. 11.3, твердые отходы подаются посредством питающего потока 130 в установку разделения муниципальных твердых отходов 132. В дополнение, другие природные источники целлюлозных твердых отходов, таких как кочерыжки кукурузных початков, газеты, зерновой сухой корм и древесные отходы, могут подаваться посредством технологического потока 134 в установку разделения муниципальных твердых отходов 132. Воздух и электричество также подаются в установку 132 посредством потоков 136 и 138 соответственно. Отходы сегрегируются в установке 132 в различные группы. Они могут включать металлы, органику, древесные отходы, пластик, целлюлозу и другие менее ценные продукты. Извлекаемые металлы могут быть отправлены посредством технологического потока 140 в установку прессования и утилизации 142. Продукт установки 142 может продаваться как металлический скрап для использования в операциях рециркулирования. Органический материал, например, кухонные и садовые отходы, могут быть отправлены посредством технологического потока 144 в установку формирования продуктов удобрений 146. Извлеченные древесные отходы могут отправляться посредством технологического потока 148 в установку формирования фибрового картона 150. Извлеченный пластик может отправляться посредством технологического потока 152 в установку риформинга пластика 154. Целлюлоза может направляться посредством технологического потока 156 в установку приготовления целлюлозы 158.

Установка приготовления целлюлозы 158 может использовать паровзрывные процессы, например, такие, которые предусмотрены Stake Technology Ltd. для производства целлюлозы для этанолового ферментатора 120. Соответственно электричество и пар высокого давления подаются посредством технологических потоков 160 и 162 в установку приготовления целлюлозы 158. Установка 158 производит очищенную целлюлозу (технологический поток 164), сбросное тепло и сточную воду (технологические потоки 166 и 168 соответственно). Другие малоценные продукты и материалы могут направляться посредством технологического потока 170 в накопительное или складское оборудование, из которого их можно транспортировать в место захоронения в земле.

Очищенная целлюлоза, кочерыжки кукурузных початков, зерно и другие питающие материалы могут направляться посредством технологических потоков 164, 172 и 174 соответственно в этаноловый ферментатор. Пар и электричество также подаются посредством технологических потоков 176 и 178 в этаноловый ферментатор 120. Этаноловый ферментатор 120 производит сбросное тепло (технологический поток 180), сточную воду (технологический поток 182) и сушеную дробину (технологический поток 184). Как видно из рис. 11.3, процесс также приспособлен для включения в согенерирующую установку, в то же самое время эффективно поддерживая незначительные выделения отходящих (тепличных) газов. В частности, процесс может быть включен в согенерирующую установку 200. Углеводородное сырье и воздух сжигаются в согенерирующей установке для получения пара, электричества и отходящих газов. Углеводородное сырье может быть таким же или отличающимся от того, которое подается в реактор частичного окисления. Как видно из рис. 11.3, используется тот же самый источник углеводородного сырья и, соответственно, в согенерирующую установку 200 посредством технологического потока 54 подается тяжелое масло. Воздух подается в согенерирующую установку посредством технологического потока 202. Вода также подается в согенерирующую установку посредством технологического потока 204. Согенерирующая установка производит пар 206, электричество 208 и отходящие газы 210.

Согенерирующая установка может использовать либо реактор одного цикла, или реактор комбинированного цикла. Типичный согенерирующий процесс с комбинированным циклом, использующий турбину внутреннего сгорания, показан на рис. 11.7, и типичный согенерирующий процесс с одним циклом, использующий паровую турбину, показан на рис. 11.8.

Согласно рис. 11.7 согенерирующий процесс с комбинированным циклом использует турбину внутреннего сгорания 220. Топливо 54 и воздух/кислород 202 подаются в турбину внутреннего сгорания 220. Сгорание топлива в турбине внутреннего сгорания 220 производит дымовые газы 222 и энергию. Энергия передается генератору 224 посредством силового отвода 226. Вращение турбины передается через силовой отвод 226, заставляя генератор 224 производить электричество 208. Дымовой газ 222 из турбины внутреннего сгорания 220 подается в отопительный котел 228. Отопительный котел 228 эффективно работает в качестве теплообменника, передающего тепло от дымового газа воде в отопительном котле 228. Дымовые газы, охладившись, вытягиваются из котла 228 как отходящие газы. Передача тепла от дымовых газов 222 в отопительный котел производит пар 230. Пар 230 подается в паровую турбину 232. Когда пар 230 проходит через паровую турбину 232, пар заставляет турбину вращаться. Это вращение передается генератору 236 посредством силового отвода 234 и заставляет генератор 236 производить электричество 208. Когда пар проходит через паровую турбину 232, часть пара конденсируется и его конденсат возвращается в отопительный котел 228 посредством возвратного потока 238. Остальной пар, который находится при более низких температуре и давлении, чем пар 230, может использоваться как технологический пар в промышленности или на альтернативных этапах, которые обсуждались выше. Технологический пар подается в остальную промышленность посредством питающего потока 206. Пар, который используется в целях нагрева, рециркулируется в котел 228 посредством возвратного потока 240. При необходимости в котел 228 добавляется подпиточная вода (не показано).

При обычной работе турбины внутреннего сгорания азот, инертный газ, втягивается в турбину в сочетании с кислородным компонентом подаваемого воздуха сгорания. Этот инертный газ осуществляет две функции. Нагревание инертного газа путем сжигания топлива заставляет его расширяться и, следовательно, повышает его давление. Инертный газ покидает турбину, вызывая вращение лопастей и вала, помогающее продуктам сгорания производить энергию. Инертный газ также снижает температуру продуктов сгорания для исключения повреждения металлургии и материалов конструкции турбины 220 вследствие чрезмерно высоких температур. Работа этих турбин внутреннего сгорания свидетельствует о том, что использование азота в качестве инертного газа создает неприемлемо высокие уровни окислов азота, окиси азота (NO) и закиси азота (N<sub>2</sub>O), которые соединяются с атмосферной влагой с образованием компонентов кислотных дождей. Поэтому желательно заменить азот инертным газом, который не способствует кислотным дождям.

В процессе настоящего изобретения, представленном на рис.11.7, отходящий газ 210 в основном содержит двуокись углерода, очищенную в газоочистной установке 320, и очищенный отходящий газ возвращается посредством потока 324 на вход турбины внутреннего сгорания. Эта процедура позволяет исключить азот и воздух из поступающего в турбину потока. Кислород, необходимый для сжигания топлива, может поступать, по крайней мере частично, из электролизера 330, который может быть компонентом электролизной установки 10 в других фигурах настоящего описания или может быть независимой установкой. Электролизный бак 330 действует подобно электролизеру 10, показанному выше. Кислород может обеспечиваться потоком 334, поступающим на вход турбины внутреннего сгорания, для образования по крайней мере части кислорода сгорания 202. Водород, полученный в электролизной установке 330, может подаваться посредством потока 332 для смешивания с топливом 54 с образованием по крайней мере части (hythane) 336 для обеспечения улучшенного топлива для турбины внутреннего сгорания.

Альтернативно, некоторое количество или весь кислород, необходимый для сжигания топлива, может обеспечиваться, по крайней мере частично, из установки разделения воздуха 340. Кислород, полученный из установки разделения воздуха 340, может подаваться потоком 342 на вход турбины внутреннего сгорания. Азот и другие инертные газы транспортируются потоками 334 в хранилище азота 350 или на коммерческую распродажу.

Соответственно, двуокись углерода, циркулирующая через турбину внутреннего сгорания 220, поток отходящего газа 222, отопительный котел 228, поток отходящего газа 210, газоочистная установка 320 и поток двуокиси углерода 324 имеют высокую концентрацию, по существу, чистой двуокиси углерода. Соответственно, часть двуокиси углерода может быть отведена в поток 325 для подачи в реактор для производства газа с образованием, по крайней мере, части питающего потока 102, и/или для подачи в реактор частичного окисления с образованием по крайней мере части питающего потока 300, и/или для подачи в хранилище, и/или для коммерческой распродажи. Соответственно, концентрированная двуокись углерода может быть получена, не используя химическое оборудование или оборудование абсорбционного разделения, как требуется в обычной системе внутреннего сгорания "в один проход".

Согласно рис.11.8, согенирующий процесс с одним циклом использует паровой котел 250. Топливо 54 и воздухо/кислородный поток 202 подаются в паровой котел 250. Сгорание топлива в котле 250 производит дымовые газы 210 и пар 252. Пар 252 подается в паровую турбину 254. Когда пар 252 проходит через паровую турбину 254, он заставляет турбину вращаться. Это вращение передается генератору 260 посредством силового отвода 256. Вращение силового отвода 256 заставляет генератор 260 производить электричество 208. Когда пар 252 проходит через паровую турбину 254, часть пара конденсируется и этот конденсат возвращается в котел 250 обратным потоком 258. Остальной пар, который имеет более низкую температуру и давление, чем пар 252, может использоваться как технологический пар в промышленности или в альтернативных этапах, рассмотренных выше.



Технологический пар подается в остальную промышленность посредством потока 206. Пар, который используется для целей нагрева в установке, рециркулируется в паровой котел 250 посредством оборотного потока 262. При необходимости в паровой котел 250 добавляется подпиточная вода.

Согенерирующий реактор может потребляться промышленностью, которая использует пар и электричество для работы промышленности. Соответственно, технологический пар 206 может использоваться в промышленности для нагрева или в других целях, если это необходимо. Аналогичным образом, электричество 208 может использоваться в промышленности или передаваться в энергетическую сеть (не показана) для продажи другим потребителям электричества, когда это необходимо. Альтернативно, часть электричества может использоваться электролизной установкой 10 для электролиза воды с получением водорода и кислорода, как рассмотрено выше. Поток отходящего газа 210 очищается в газоочистной установке 320 и возвращается в технологический поток 324 для ввода в турбину внутреннего сгорания. При обычной эксплуатации парового котла азот, инертный газ, вводится в котел в сочетании с кислородным компонентом поступающего воздуха сжигания. Инертный газ используется для снижения температуры продуктов сгорания в котле для исключения нанесения вреда металлургии и материалам конструкции котла вследствие чрезмерно высоких температур. Эксплуатация этих обычных паровых котлов свидетельствует о том, что использование азота в качестве инертного газа создает неприемлемо высокие уровни окислов азота, окиси азота (NO) и закиси азота (N<sub>2</sub>O), которые, соединяясь с атмосферной влагой, производят компоненты кислотных дождей. Поэтому желательно заменить азот инертным газом, который не способствует кислотным дождям.

В варианте, представленном на рис. 11.8, инертный газ двуокись углерода, которая является основным компонентом потока отходящего газа 210, очищается в газоочистной установке 320 и возвращается посредством технологического потока 324 на вход котла 250. Эта процедура позволяет исключить ввод азота и воздуха из топки котла.

Кислород, необходимый для сжигания топлива, может поступать, по крайней мере частично, из установки электролиза воды 330, которая может быть компонентом электролизной установки 10, показанной на других фигурах настоящего описания, или быть независимой установкой. Электролизная установка 330 действует аналогично электролизной установке 10, показанной выше. Кислород может подаваться посредством технологического потока 334 на вход котла 250 с образованием по крайней мере части кислорода сгорания 202. Водород, производимый электролизной установкой 330, может подаваться посредством технологического потока 332 для смешивания с топливом 54 с образованием по крайней мере части топливной смеси 336 для подачи улучшенного топлива в паровой котел 250. Альтернативно, кислород, необходимый для сжигания топлива, может поступать, по крайней мере частично, из установки разделения воздуха 340. Кислород из установки разделения воздуха 340 может подаваться посредством технологического потока 342 на вход котла 250. Азот и другие инертные газы транспортируются посредством технологического потока 344 в хранилище азота или на коммерческую распродажу. Соответственно, двуокись углерода, циркулирующая через паровой котел 250, поток отходящего газа 210, газоочистная установка 320 и технологический поток двуокиси углерода 324 становятся высококонцентрированными до, по существу, чистой двуокиси углерода. Соответственно, часть двуокиси углерода может быть введена в технологический поток 325 для подачи в реактор для производства газа, формирующего по крайней мере часть питающего потока 102, и/или для подачи в реактор частичного окисления, формирующего по крайней мере часть питающего потока 300, и/или для подачи в хранилище, и/или на коммерческую распродажу. Соответственно, концентрированная двуокись углерода может поступать без использования химического оборудования или оборудования поглощающего разделения, как это требуется в обычных системах сгорания "в один проход".

В альтернативных вариантах рис. 11.3, 11.4 и 11.10 согенерирующая установка 200 производит отходящие газы 210, в основном содержащие двуокись углерода, водяные пары, азот и кислород. Кроме того, в отходящих газах 210 также имеются небольшие количества окислов серы и азота. Отходящие газы 210 очищаются в установке очистки отходящих газов 270 посредством этого способа с образованием газового потока, содержащего, по существу, кислород и азот (поток 272) и газообразный поток водяного пара, и  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$  (поток 274). Газовый поток 272 может быть спокойно выпущен в атмосферу через вытяжную трубу 276. Газовый поток 274 подается в установку десорбирования двуокиси углерода 278. В установке 278 поток 274 обрабатывается для выделения двуокиси углерода. Это приводит к получению потока сточных вод 280, который может утилизироваться или направляться на дополнительную обработку, и газового потока 282, который, по существу, содержит двуокись углерода. Двуокись углерода может накапливаться и продаваться как товар на рынке или использоваться как сырье для установки для производства газа 100 и/или реактора частичного окисления 12. Использование реактора для производства газа 100 обеспечивает эффективное средство для потребления двуокиси углерода, которая производится согенерирующей установкой. Соответственно, вместе с установкой очистки отходящего газа 270 весь процесс сохраняет нулевые выделения или выбросы в процессе производства метанола.

На рис. 11.4 представлен дополнительный альтернативный вариант. В этом варианте водород из газоочистой установки 14, водород из электролизной установки 10 и водород из изобутиленового синтезатора 20 (а именно, технологические потоки 72, 42 и 94, соответственно) подаются в центральный резервуар, где водород объединяется для использования, когда он может потребоваться в синтезаторе метанола, или для продажи на рынке. Кроме того, как упоминалось выше, вследствие различного качества технологических потоков 72, 42 и 94, водород может быть объединен в одном центральном накопительном резервуаре или во множестве накопительных баков для сохранения в отдельности каждого отдельного потока водорода.

Как должно быть понятно из вышеописанного, скорость производства метанола зависит от скорости подвода монооксида углерода. Для питания водородом синтезатора метанола 16 доступны различные источники. Реактор частичного окисления может быть единственным источником в оборудовании, который генерирует моноокись углерода. Как видно из альтернативных вариантов на рис. 11.2, 11.3 и 11.4, этаноловый ферментатор 120, согенерирующая установка 200 и реактор для производства газа 100 также могут быть включены в оборудование. Согенерирующая установка и этаноловый ферментатор оба являются источниками двуоксида углерода. Реактор для производства газа 100 конвертирует двуокись углерода из любого из этих источников или, альтернативно, двуокись углерода, которая закуплена на рынке, в моноокись углерода. Соответственно, реактор для производства газа 100 может стать слабым местом в скорости производства метанола и, соответственно, МТВЕ и/или ЕТВЕ.

Согласно настоящему изобретению также описано усовершенствование реактора частичного окисления 12. В соответствии с этим усовершенствованием опирание на дополнительную моноокись углерода, производимую реактором для производства газа 100, уменьшается, и в некоторых случаях реактор для производства газа 100 может не требоваться.

Согласно рис. 11.5, кислород поступает в реактор частичного окисления 12 посредством потока 44. Углеводородное перерабатываемое сырье подается в реактор частичного окисления 12 посредством технологического потока 54. Реактор частичного окисления 12 производит газовый поток 56. В соответствии с усовершенствованием реактор частичного окисления снабжается охлаждающим кожухом 302. Двуокись углерода подается в охлаждающий кожух посредством потока 304. Двуокись углерода может быть получена из этилового ферментатора 120, согенерирующей установки 200 или закуплена на рынке. В охлаждающем кожухе 302 двуокись углерода нагревается до повышенной температуры. Нагретая двуокись углерода затем подается посредством потока 306 в теплообменник с косвенным теплообменом 308. Газовый поток 56 также поступает в теплообменник.

В процессе прохождения через теплообменник 308 поток двуокиси углерода дополнительно нагревается, а газовый поток 56 охлаждается. За счет этого процесса двуокись углерода нагревается до или выше температуры диссоциации двуокиси углерода (выше 1100°C, предпочтительнее выше 1250°C). При этой температуре двуокись углерода диссоциирует с образованием монооксида углерода и кислорода. Поток 308 затем поступает в реактор частичного окисления 12. Посредством этого процесса двуокись углерода из внутреннего или внешнего источника конвертируется в моноокись углерода и кислород, используя доступное сбросное тепло в реакторе частичного окисления. Соответственно, для производства увеличенного количества монооксида углерода не требуется дополнительное углеводородное перерабатываемое сырье.

На рис.11.9 приведен пример этого более позднего варианта, представляющего вариацию технологической схемы рис.11.2, иллюстрирующей использование реактора частичного окисления рис.11.5 для конвертирования двуокиси углерода в моноокись углерода с исключением использования реактора для производства газа. Однако в этом варианте двуокись углерода, полученная в этаноловом реакторе 120, подается посредством технологического потока 300 в охлаждающий кожух 302 и вводится в охлаждающий кожух в виде технологического потока 304. Как должно быть понятно, этаноловый реактор 120 может быть только одним из множества возможных источников двуокиси углерода для охлаждающего кожуха 302. Рис.11.10 является еще одним примером этого более позднего варианта. Вариант этой фигуры отличается от варианта рис.11.3 использованием реактора частичного окисления рис.11.5 и 11.9 для конвертирования двуокиси углерода в моноокись углерода в дополнение к или с альтернативным исключением использования реактора для производства газа. На рис.11.11 приведен дополнительный альтернативный предпочтительный вариант, подобный варианту, приведенному на рис.11.2. В этом варианте вся моноокись углерода для синтезатора метанола 16 получена из реактора для производства газа. Соответственно, реактор частичного окисления 12 и газоочистная установка 14 не требуются.

Соответственно, преимуществом настоящего изобретения является то, что процесс может стать эффективной губкой для двуокиси углерода, одного из основных соединений выхлопных (тепличных) газов. Путем модификации реактора частичного окисления, изображенного на фиг. 5, или исключения реактора для производства газа 100 двуокись углерода конвертируют в моноокись углерода, которая затем транспортируется в синтезатор метанола для производства метанола. Метанол затем конвертируется с получением МТВЕ. Таким образом, отходящий или выхлопной (тепличный) газ эффективно конвертируется в МТВЕ, который может использоваться в качестве оксигената для насыщения кислородом бензина для улучшения сгорания.

**Пример 1.** В электролизную установку подавали 100 МВт электричества. Электролизная установка 10 использовала это электричество для производства 3800 фунт/ч (1723,68 кг/ч) водорода, 85 фунт/ч (38,556 кг/ч) тяжелой воды и 29860 фунт/ч (13544,5 кг/ч) кислорода. Кислород вместе с 26330 фунт/ч (11943,3 кг/ч) газойля или масла N 6 подавали в реактор частичного окисления 12. Реактор частичного окисления 12 производит 56160 фунт/ч (25474,2 кг/ч) отходящих газов, которые поступают в газоочистную установку 14. Газоочистная установка 14 производила 3513 фунт/ч (1593,5 кг/ч) водорода и 52253 фунт/ч (23701,96 кг/ч) моноокси углерода. Моноокись углерода вместе с 7465 фунт/ч (3386,12 кг/ч) водорода подавали в синтезатор метанола 16. Синтезатор метанола 16 производит 59717 фунт/ч (27087,63 кг/ч) метанола. Метанол подавали в синтезатор простого эфира 18. В изобутиленовый синтезатор подавали 108237 фунт/ч (499096,3 кг/ч) бутана. Изобутиленовый синтезатор произвел 3732 фунт/ч (1692,84 кг/ч) водорода и 104505 фунт/ч (47404,5 кг/ч) изобутилена. Изобутилен подавали в синтезатор простого эфира 18 вместе с метанолом. Синтезатор простого эфира произвел 164222 фунт/ч (74491,1 кг/ч) МТВЕ.

**Пример 2.** Пример 2 демонстрирует оборудование, изображенное на рис. 4, которое сконструировано для производства 380 миллионов литров в год метанола. В электролизную установку 10 подавали 100 МВт электричества для производства 3800 фунт/ч (1723,68 кг/ч) водорода, 85 фунт/ч (38,556 кг/ч)

тяжелой воды и 30400 фунт/ч (13789,44 кг/ч) кислорода. 26330 фунт/ч (11943 кг/ч) газойля или масла N 6 и 29860 фунт/ч (13544,5 кг/ч) кислорода подавали в реактор частичного окисления. Полученные газы поступали в газоочистную установку 14, которая произвела 52253 фунт/ч (23701,96 кг/ч) монооксида углерода и 3513 фунт/ч (1593,5 кг/ч) водорода. Эти газы вместе с водородом, полученным в электролизной установке 10, и 4527 фунт/ч (2053,45 кг/ч) водорода, полученного в изобутиленовом синтезаторе, поступали в синтезатор метанола. В реактор для производства газа 100 подавали 24066 фунт/ч (10916,34 кг/ч) двуоксида углерода из этанолового ферментатора производительностью 100 миллионов литров в год. Кроме того, в реактор для производства газа 100 подавали 6566 фунтов/ч (2978,34 кг/ч) двуоксида углерода для производства 30630 фунт/ч (13893,77 кг/ч) монооксида углерода. Эту моноокись углерода также подавали в синтезатор метанола 16. Синтезатор метанола 16 произвел 94723 фунт/ч (42967,26 кг/ч) метанола, который поступил в синтезатор простого эфира.

В изобутиленовый синтезатор подавали 171686 фунт/ч (77876,77 кг/ч) бутана для производства 5920 фунт/ч (2685,31 кг/ч) водорода и 165766 фунт/ч (75191,46 кг/ч) изобутилена. Как упомянуто выше, 4527 фунт/ч (2053,45 кг/ч) водорода подавали в синтезатор метанола и 1393 фунт/ч (631,86 кг/ч) водорода направляли в хранилище. Изобутилен и метанол соединяли в синтезаторе простого эфира с получением 260500 фунт/ч (118162,8 кг/ч) МТВЕ.

**Пример 3.** Этот пример демонстрирует вариант, представленный на рис. 11.3, который является установкой для производства 240 миллионов литров в год метанола. 84000 фунт/ч (38102,4 кг/ч) газойля или масла N 6, 297577 фунт/ч (134980,92 кг/ч) кислорода и 984980 фунт/ч (445786,92 кг/ч) азота подавали в 80-мегаВаттную согенерирующую установку 200. Атмосферный воздух использовался в качестве источника кислорода и азота. 120% кислорода подавали в согенерирующую установку 200. Установка произвела 1,2 миллиона фунт/ч (544320 кг/ч) пара 180 psi (12,654 кг/см<sup>2</sup>) и отходящих газов.

Электричество из согенерирующей установки и 100 МВт из энергосети подавали в электролизную установку 10 для производства 3800 фунт/ч (1723,68

кг/ч) водорода, 85 фунт/ч (38,556 кг/ч) тяжелой воды и 30400 фунт/ч (13789,44 кг/ч) кислорода. Остальные расходы для синтезатора метанола 16, реактора для производства газа 100, синтезатора простого эфира 18 и изобутиленового синтезатора те же самые, что и в Примере 2.

Отходящие газы из согенерирующей установки 200 содержат смешанные потоки кислорода, азота, двуокиси углерода, водяных паров и частиц серы, которые разделялись в установке очистки отходящих газов 278 следующим образом. Газоочистка отходящих газов произвела 984980 фунт/ч (446786,92 кг/ч) азота и 49596 фунт/ч (22496,75 кг/ч) кислорода, которые выпускались в атмосферу. Также были произведены 75600 фунт/ч (34292,16 кг/ч) воды и 2500 фунт/ч образцов серы (1134 кг/ч), которые были обработаны в установке водной обработки. Установка водной обработки /промывная установка (получено 252787 фунт/ч (114664,18 кг/ч) двуокиси углерода.

#### **Описание технологии.**

1. Синергетический способ производства метанола, включающий этапы: а) электролиз воды с получением водорода и кислорода; б) обеспечение сырьевого потока органического горючего топлива; в) подача по крайней мере части кислорода, полученного на этапе а), вместе со стехиометрическим количеством упомянутого органического горючего топлива в реактор частичного окисления для получения отходящих газов, содержащих моноокись углерода и водород; г) подача по крайней мере части упомянутых моноокиси углерода и водорода в синтезатор метанола для получения метанола; и д) добавление дополнительного водорода в упомянутый синтезатор метанола для обеспечения стехиометрического питания водородом и моноокисью углерода упомянутого синтезатора метанола.

2. Процесс по п. 1, отличающийся тем, что упомянутое топливо является тяжелым маслом, имеющим температуру кипения выше, чем около 650°F (343, 33°C).

3. Процесс по п.2, отличающийся тем, что упомянутое тяжелое масло имеет температуру кипения выше, чем около 1000°F (537, 78°C).



4. Процесс по п. 2, отличающийся тем, что дополнительно включает этап риформинга, по крайней мере части упомянутого метанола в метаноловом риформере с получением метил-третбутилового эфира.

5. Процесс по п.4, отличающийся тем, что дополнительно включает следующие этапы: а) соединение пара и бутана в изобутиленовом синтезаторе с получением водорода и изобутилена и б) подачу по крайней мере части упомянутого изобутилена в упомянутый метаноловый риформер с получением упомянутого метил-трет-бутилового эфира.

6. Процесс по п.1, отличающийся тем, что дополнительный водород, который подают в упомянутый метаноловый синтезатор, получен на этапе: а) п.1.

7. Процесс по п.5, отличающийся тем, что упомянутый дополнительный водород, который подают в упомянутый синтезатор метанола, выбирают из водорода, полученного в результате электролиза на этапе: а) п.1, водорода, произведенного упомянутым изобутиленовым синтезатором или их смеси.

8. Процесс по п.1, отличающийся тем, что дополнительно включает этапы: а) обеспечение питающего потока двуокиси углерода; б) нагрев упомянутой двуокиси углерода до температуры выше температуры диссоциации упомянутой двуокиси углерода с получением моноокиси углерода и в) подача по крайней мере части упомянутой моноокиси углерода, полученной на этапе б), в упомянутый синтезатор метанола.

9. Процесс по п.8, отличающийся тем, что процесс также включает этапы: а) добавление пара и спиртового предшественника в ферментатор для получения этанола; б) реформинг по крайней мере части упомянутого этанола с получением этил-трет-бутилового эфира и в) подача по крайней мере части упомянутой двуокисью углерода из упомянутого ферментатора в упомянутый реактор этапа: а) п. 8.

10. Процесс по п.1, отличающийся тем, что дополнительно включает этапы: а) добавление пара и спиртового предшественника в ферментатор для получения этанола и б) реформинг по крайней мере части упомянутого этанола с получением этил-трет-бутилового эфира.

11. Процесс по п.1, отличающийся тем, что дополнительно включает этапы: а) обеспечение первого питающего потока, содержащего органическое горючее топливо; б) обеспечение второго питающего потока, содержащего кислород; в) введение упомянутых первого и второго питающих потоков в согенирующий реактор для сжигания упомянутого первого питающего потока и производства пара, электричества и дымовых газов, содержащих двуокись углерода; и г) использование по крайней мере части электричества для электролиза воды на этапе а) п.1.

12. Процесс по п.11, отличающийся тем, что дополнительно включает этапы: а) обработка упомянутых дымовых газов с получением первого потока, включающего серосодержащие соединения и водяные пары, и второго потока, содержащего двуокись углерода; и б) подача по крайней мере части упомянутого второго потока в упомянутый согенирующий реактор.

13. Процесс по п. 12, отличающийся тем, что упомянутый согенирующий реактор является реактором с единственным циклом, имеющим паровой котел, и упомянутый второй поток подают в упомянутый паровой котел.

14. Процесс по п. 12, отличающийся тем, что упомянутый согенирующий реактор является реактором с комбинированным циклом, имеющим турбину внутреннего сгорания, и упомянутый второй поток подают в упомянутую турбину внутреннего сгорания.

15. Процесс по п.12, отличающийся тем, что дополнительно включает установку разделения воздуха для получения первого потока, содержащего кислород, и второго потока, содержащего азот, и по крайней мере часть упомянутого первого потока подают в упомянутый согенирующий реактор.

16. Процесс по п.12, отличающийся тем, что второй поток состоит из по существу чистой двуокиси углерода.

17. Процесс по п.11, отличающийся тем, что дополнительно включает этапы: а) обеспечение питающего потока двуокиси углерода; б) нагрев упомянутой двуокиси углерода до температуры выше температуры диссоциации упомянутой двуокиси углерода для получения моноокси углерода и в) подача по крайней мере части упомянутой моноокси углерода, полученной на этапе в) в упомянутый синтезатор метанола.

18. Процесс по п.17, отличающийся тем, что двуокись углерода выделяют из упомянутых дымовых газов и подают в упомянутый реактор этапа: а) п.17.

19. Процесс по п.5, отличающийся тем, что отходящие газы дополнительно содержат водород и упомянутый водород отделяют от упомянутых отходящих газов.

20. Процесс по п.5, отличающийся тем, что дополнительно включает этапы: а) обеспечение питающего потока двуокиси углерода; б) нагрев упомянутой двуокиси углерода до температуры выше температуры диссоциации упомянутой двуокиси углерода для получения монооксида углерода и в) подачу по крайней мере части упомянутой монооксида углерода, полученной на этапе: а), в упомянутый синтезатор метанола.

21. Процесс по п. 20, отличающийся тем, что водород, который подают в упомянутый синтезатор метанола, выбирают из водорода, полученного в результате проведения электролиза на этапе: а) п.1, и водорода, произведенного в упомянутом изобутиленовом синтезаторе, или их комбинации.

22. Процесс по п.21, отличающийся тем, что дополнительно включает этапы: а) добавление пара и спиртового предшественника в ферментатор для получения этанола и двуокиси углерода, б) выделение упомянутой двуокиси углерода и в) подача упомянутой двуокиси углерода в упомянутый реактор этапа: а) п.15.

23. Процесс по п.21, отличающийся тем, что дополнительно включает этапы: а) добавление пара и спиртового предшественника в ферментатор для получения этанола и двуокиси углерода; б) реформинг по крайней мере части упомянутого этанола с получением этил-трет-бутилового эфира.

24. Процесс по п.23, отличающийся тем, что дополнительно включает этапы: а) выделение упомянутой двуокиси углерода, полученной в упомянутом ферментаторе, и б) подача двуокиси углерода, выбранной из группы, включающей двуокись углерода из упомянутого ферментатора, двуокиси углерода из упомянутых дымовых газов или из смеси, в упомянутый реактор этапа: а) п.20.

25. Синергетический способ производства метанола, включающий этапы: а) электролиз воды с получением водорода и кислорода, б) обеспечение питающего потока органического горючего топлива, в) подача по крайней мере части кислорода, полученного на этапе а), вместе со стехиометрическим количеством

упомянутого органического горючего топлива в реактор частичного окисления для производства отходящих газов, включающих моноокись углерода и водород; г) обеспечение питающего потока двуокиси углерода для охлаждения упомянутого реактора частичного окисления с тем, чтобы повысить температуру упомянутой двуокиси углерода до температуры выше температуры диссоциации упомянутой двуокиси углерода для получения моноокси углерода и кислорода; д) подача упомянутой моноокси углерода и кислорода, полученных на этапе г), в упомянутый реактор частичного окисления для получения дополнительных количеств моноокси углерода, водорода и тепла; е) подача по крайней мере части упомянутых моноокси углерода и водорода в синтезатор метанола для производства метанола и ж) добавление дополнительного водорода в упомянутый синтезатор метанола для обеспечения стехиометрического питания водородом и моноокисью углерода упомянутого синтезатора метанола.

26. Процесс по п.25, отличающийся тем, что упомянутую двуокись углерода также используют для охлаждения отходящих газов из упомянутого реактора частичного окисления.

27. Синергетический способ производства метанола, включающий этапы: а) электролиз воды с получением водорода и кислорода; б) обеспечение питающего потока двуокиси углерода; в) нагрев упомянутой двуокиси углерода до температуры выше температуры диссоциации упомянутой двуокиси углерода для получения моноокси углерода и г) подача стехиометрического количества моноокси углерода и водорода в синтезатор метанола для производства метанола, при этом упомянутое стехиометрическое количество получают посредством использования по крайней мере части моноокси углерода, приготовленной посредством этапа в), упомянутого выше, и по крайней мере части водорода, приготовленного посредством этапа а), упомянутого выше.

28. Процесс по п.27, отличающийся тем, что дополнительно включает этап риформинга по крайней мере части упомянутого метанола в метаноловом риформере с получением метил-трет-бутилового эфира.

29. Процесс по п.28, отличающийся тем, что дополнительно включает этапы: а) объединение пара и бутана в изобутиленовом синтезаторе с получением водорода и изобутилена и б) подача по крайней мере части упомянутого изобутилена в упомянутый метиленовый риформер для получения упомянутого метил-трет-бутилового эфира.

30. Процесс по п.29, отличающийся тем, что упомянутый водород, который подают в упомянутый синтезатор метанола, выбирают из водорода, полученного в результате проведения упомянутого электролиза на этапе: а) п.22, и водорода, произведенного упомянутым изобутиленовым синтезатором, или их смеси.

31. Процесс по п.30, отличающийся тем, что дополнительно включает этапы: а) добавление пара и спиртового предшественника в ферментатор для производства этанола и двуокиси углерода и б) реформинг по крайней мере части упомянутого этанола с получением этил-трет-бутилового эфира.

32. Процесс по п.31, отличающийся тем, что по крайней мере часть двуокиси углерода, произведенной в упомянутом ферментаторе, используют для приготовления питающего потока б) п.27.

33. Процесс по п.27, отличающийся тем, что дополнительно включает этапы: а) добавление пара и спиртового предшественника в ферментатор для получения этанола и двуокиси углерода и б) реформинг по крайней мере части упомянутого этанола с получением этил-трет-бутилового эфира.

34. Процесс по п.33, отличающийся тем, что по крайней мере часть двуокиси углерода, произведенной в упомянутом ферментаторе, используют для приготовления питающего потока б) п.27.

Имя изобретателя: Норман Джеймс Макгрегор (СА); Герри Шессел (СА)

Имя патентообладателя: Интегрейтед Энерджи Дивелопмент Корп. (СА)

## 12. Установки метанол из газа

### 12.1. Мини установка: метанол из газа на УКПГ<sup>4</sup>

Исследование рынка метанола показывает, что во всем мире газодобывающие компании используют метанол для технологических нужд при добыче. Однако его использование сегодня затруднено следующими факторами: отсутствие производства метанола вблизи центров добычи, высокая цена метанола на заводах и высокая цена доставки. Исходя из вышеперечисленных факторов, напрашивается самое оптимальное решение - строить метанол установки (производство метанола из газа) на месторождении. Окупаемость такого проекта – 3,5 года. При этом себестоимость метанола из газа получается в районе 198 долларов за тонну. В результате был разработан и реализован первый в России проект малотоннажной метанол установки по производству метанола из газа производительностью 12,5 тыс. т метанола в год с использованием в качестве сырья собственного природного газа на Юрхаровском ГКМ.

С целью повышения экономической эффективности проекта и снижения сроков его окупаемости применительно к Юрхаровскому ГКМ детально проработана новая идеология, состоящая в максимально возможной интеграции метанол установки синтеза метанола из газа и действующей установки промышленной подготовки газа. В связи со строительством возникает ряд вопросов, таких как: отвод территории под застройку на генплане и по факту, обеспечение электроэнергией (0,5 кВт/ч/т), обеспечение природным газом (1828 м<sup>3</sup>/т), обеспечение водопотребления (1,855 м<sup>3</sup>/т), водоотведение сточных вод (0,712 м<sup>3</sup>/т). Данные вопросы ложатся на заказчика.

Строительство метанол установки непосредственно на месте добычи газа позволяет бесперебойно обеспечить метанолом газодобывающую компанию, исключить дорогостоящие встречные транспортные потоки метанола и газа для его выработки, снизить экологические риски при транспортировке и уменьшить себестоимость добываемого газа.

---

<sup>4</sup> [energyfuture.ru/metanolgaz](http://energyfuture.ru/metanolgaz)

Площадка строительства размещается в Надымском р-не Ямало-Ненецкого автономного округа Тюменской области. Создание опасного химического производства в сложных климатических условиях потребовало реализации новых технических решений. Доставка груза осуществляется по нескольким возможным вариантам, в зависимости от погодно-климатических условий, таким как:

- Железная дорога + водным путем на барже;
- Железная дорога + автотранспортом по зимнику;
- Морской путь + железная дорога + водным путем.

Отдельные мелкие элементы доставлялись самолетом далее автотранспортом по зимнику Метанол - установка состоит из блока водоподготовки, компрессии, печи риформинга (паровая конверсия метана), синтеза метанола из газа, ректификации метанола и вспомогательные блоков. Само производство представляет собой агрегат на базе комплектной поставки с использованием современных энергосберегающих технологий, обеспечивающих безопасную эксплуатацию и выпуск продукции нужного качества. С целью минимизации массы, стоимости оборудования и материалов и их доставки, а также увеличения надежности работы производства в экстремальных климатических условиях в основу производства был положен технологический процесс на базе паровой конверсии метана. Те же цели преследовал и выбор конструкций основного оборудования; в частности, главная позиция - трубчатая печь риформинга - принята цилиндрической формы, что позволило максимально снизить ее массу. Основными принципами проектирования и изготовления являются: компактность, надежность, адаптация к условиям Крайнего Севера, максимальная степень заводской готовности и интеграция в существующую инфраструктуру. В основу технологического проектирования метанол установки была заложена методология малотоннажного производства метанола из газа в составе установки комплексной подготовки газа (УКПГ) с максимально возможным использованием существующей инфраструктуры: источников сырья и энергоресурсов, инженерных коммуникаций, административно-бытовых сооружений.

Технологическое проектирование, комплектация, шефмонтаж и авторский надзор, было выполнено ЗАО «Метанол и Азотные процессы» (ЗАО «Метапроцесс»). В итоге разработан и реализован первый в России проект малотоннажной метанол установки производительностью 12,5 тыс. тонн метанола в год с использованием в качестве сырья собственного природного газа. Такая производительность несколько перекрывает текущие потребности в метаноле на УКПГ Юрхаровского ГКМ.

Метанол-установка сразу же превзошла плановые показатели по выработке (13200 тонн метанола из газа в год) и качеству вырабатываемого метанола из газа, что позволяет сегодня получать метанол из газа с некоторым избытком и поддерживать запасы на месторождении на достойном уровне.

*Существенное снижение капитальных затрат и себестоимости метанола из газа достигнуто прежде всего за счет интегрирования производства метанола из газа с действующей УКПГ. Особенностью, примененной в данном проекте технологии по сравнению с традиционными, является значительное упрощение ряда технологических стадий процесса. В качестве сырья использован осушенный и очищенный от углеводородного конденсата природный газ с давлением до 2,5 МПа. Наличие на УКПГ природного газа с требуемым давлением исключает необходимость стадии компримирования сырьевого газа (на крупнотоннажных производствах данная стадия, как правило, присутствует).*

*Основное и вспомогательное оборудование метанол установки размещено в утепленных блок-боксах, поставляемых на площадку в максимальной заводской сборке, с обеспечением каждого блока системами отопления и вентиляции, пожарной сигнализации и пожаротушения, а также контроля загазованности воздуха рабочей зоны. Часть крупногабаритного оборудования - колонна синтеза, блок печи риформинга (паровая конверсия метана), включая блок теплоиспользующей аппаратуры, размещена на открытой наружной площадке.*

Не требуется отдельного блока подготовки исходной воды, потому что он имеется в составе УКПГ, как следствие - снижаются затраты на подготовку химически очищенной воды для системы парообразования метанол установки.



Кроме того, максимально используются вспомогательные производства, имеющиеся в составе УКПГ (факельное хозяйство, очистные сооружения, источники электрической энергии, воздуха КИП и А).

Разработанная и реализованная методология интеграции метанол установки с промышленной установкой подготовки газа позволяет не только существенно сократить эксплуатационные затраты на предупреждение гидратообразования, но и снизить экологические риски.

Реализация этого уникального проекта наглядно показывает решающее значение согласованной работы заказчика и разработчика на всех стадиях реализации проекта, как при выборе оптимальных технических решений, так и в процессе строительно-монтажных и пусконаладочных работ, тем более, что эти работы выполнялись в условиях заполярной зимы.

*Метанол-установка стала уникальной, т.к. нигде в мире не используются установки такой малой мощности непосредственно на месторождении для производства метанола из газа.* Более того, данная УПМ является самой маленькой по мощности и самой северной по дислокации установкой, где использованы стандартные и оригинальные решения, оптимизированные специалистами «Метапроцесса». Так, например, разработаны оригинальная печь риформинга, обеспечивающая компактность и минимум капитальных затрат, блоки синтеза из газа метанола, ректификации, а также иное нестандартное оборудование.

*Паровой риформинг (паровая конверсия метана) 12500-25000* — это печь риформинга кастрюльчатого типа с центральным подовым размещением горелок и круговым размещением каталитических труб, выполненный по технологии и техпроекту ЗАО Метапроцесс. Изготовитель корпуса – Алитер-Акси. Каталитические трубы – Шмидт и Клеменс. Температура реакции – 840 градусов по Цельсию.

*Паровой риформинг (паровая конверсия метана) 40000* – это риформинг коробчатого типа (пентхауз) с линейным двусторонним размещением горелок и линейным параллельным размещением каталитических труб, выполненный по технологии и техпроекту ЗАО «Метапроцесс».

Изготовитель корпуса – Алитер-Акси. Каталитические трубы – Шмидт и Клеменс. Температура реакции – 840 градусов по Цельсию.

ЗАО «Метапроцесс», являясь группой компаний, выполняет следующие функции:

1. Проектирование установки;
2. Согласование проекта в надзорных органах;
3. Рабочая документация;
4. Конструирование основного технологического оборудования.

## **12.2. Метанольный проект «НОВАТЭКА»<sup>5</sup>**

В настоящий момент основным сырьем для производства метанола служит природный газ. Это приводит к необходимости локализации метанольных производств в районах газовых разработок. Здесь актуальны малотоннажные установки производства метанола. В России к реализации такого проекта приступил ОАО «НОВАТЭК». Являясь крупнейшей газодобывающей компанией годовая добыча природного газа которой составляет более 25 млрд м<sup>3</sup>/год, ОАО «НОВАТЭК» вынуждено было обеспечивать завоз на газодобывающие подразделения, расположенные в районах Крайнего севера, более 25 тыс. т/год метанола. Что в связи с сезонными возможностями этого завоза, создавало целый ряд проблем и приводило к удорожанию метанола в 2 – 3 раза.

Для решения этой проблемы было принято решение, о строительстве на территории Юрхаровского ГКМ малотоннажного производства метанола производительностью 12,5 тыс. т/г, с использованием в качестве сырья природного газа. В основу проектирования было заложено создание малотоннажного производства метанола в составе установки комплексной подготовки газа (УКПГ) с использованием существующей инфраструктуры: источников сырья и энергоресурсов, вспомогательных материалов, инженерных коммуникаций, сооружений, административно-бытовых сооружений. Проектировщиком установки выбрана компания ЗАО "Метапроцесс".

---

<sup>5</sup> [http://newchemistry.ru/letter.php?n\\_id=5504&cat\\_id=5&page\\_id=1](http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=5504&cat_id=5&page_id=1)

Исполнение производства, осуществляется в виде блок-боксов с высокой заводской готовностью, установка которых, на площадке потребителя не требует масштабных строительных работ.

Разработанный в конце 60-х годов, блочно-модульный метод строительства до сих пор остается основополагающим в решении задач ускорения строительства объектов в районах Крайнего севера со сложными природно-климатическими условиями. Суть его состоит в том, что объекты строительства проектируются в виде блочных устройств различного назначения и комплектных зданий. Эти блоки и здания изготавливаются на специальных заводах в индустриальных центрах, перевозятся на площадки строительства, где в короткие сроки монтируются на подготовленные фундаменты. При этом непосредственно на площадках работает минимальное число людей, что позволяет значительно экономить время и материальные средства, необходимые для обустройства строителей в необжитых районах. Блоки в основном применяются там, где необходимо выполнить строительство в короткие сроки, ускорить инвестиционный процесс, сэкономить затраты на обустройство работников монтажных специальностей за счет уменьшения их численности, сократить транспортные расходы, так как доставка грузов осуществляется крупными блоками, а не "россыпью".

Эффективность блочного метода строительства особенно проявляется в условиях малообъемного, рассредоточенного строительства. Поэтому блочное сооружение малотоннажных производств метанола, в настоящий момент, является самым перспективным направлением. Набор, а, следовательно, и мощность этих сооружений могут увеличиваться в зависимости от реальных потребностей в метаноле. При этом себестоимость продукции и ее качество в значительной степени зависят от выбора технологического процесса.

Выбранный ОАО «НОВАТЭК» в случае малотоннажного производства процесс получения метанола не является революционным. Также как в случае крупнотоннажного производства предусматривается двухстадийный процесс: получение синтез-газа и собственно синтез конечного продукта.

Однако применительно к месторождению получение синтез-газа оказывается наиболее оптимальным в процессе паровой конверсии метана. Это наиболее простой и экономичный способ, который позволяет исключить подачу кислорода на конверсию природного газа. Данный момент является немаловажным, т.к. отказ от использования кислорода значительно повышает безопасность процесса. Кроме того, из технологической схемы исключается блок выделения кислорода, что значительно снижает капитальные затраты. Технологическая схема производства представлена на рисунке 12.1.

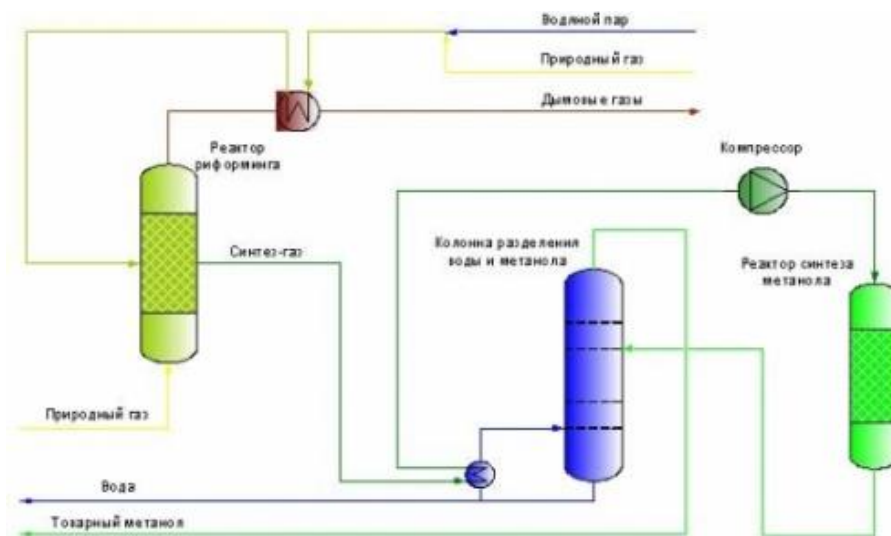


Рис. 12.1 Принципиальная технологическая схема малотоннажной установки по производству метанола

Смесь водяного пара и природного газа подогревается в теплообменниках-утилизаторах тепла дымовых газов печи риформинга до температуры  $537^{\circ}\text{C}$  и с давлением  $2,2\text{ МПа}$  поступает в реакционные трубы реактора риформинга, где на никелевом катализаторе при температуре  $850^{\circ}\text{C}$  протекают реакции конверсии природного газа с водяным паром. Утилизация тепла контактного газа происходит в целом ряде теплообменников рекуператоров, одним из которых является кипятильник колонны разделения воды и метанола.

После утилизации тепла контактный газ поступает на прием компрессора, с нагнетания которого под давлением  $5\text{ МПа}$  направляется в реактор синтеза метанола, где на пяти полках в присутствии медного катализатора происходит синтез метанола.

Выбор медного катализатора позволяет проводить технологический процесс при сравнительно мягких условиях – температуре 220°C. На практике это выразится не только в энергосбережении, но и в значительном снижении капитальных затрат на оборудование.

Полученная в результате синтеза, смесь метанол – водяной конденсат направляется на разгонку в колонну разделения воды и метанола, откуда полученный в качестве дистиллята метанол с концентрацией до 95%, направляется на склад.

Существенное снижение капитальных затрат и себестоимости метанола обеспечивает также интегрирование производства метанола в установку комплексной подготовки газа (УКПГ), основного объекта газовых и газоконденсатных промыслов. Отличительная особенность интегрированной технологии по сравнению с традиционной состоит в исключении из технологической схемы ряда технологических узлов:

- отпадает необходимость в блоке подготовки сырья, т.к. подготовленный на УКПГ товарный газ месторождений Крайнего севера РФ не содержит соединений серы, отравляющих катализаторы конверсии парогазовой смеси и синтеза метанола;
- упрощается блок ректификации метанола-сырца, т.к. его концентрация 80 – 88% достаточна для непосредственного использования в качестве ингибитора гидратообразования;
- упрощается блок подготовки химически очищенной воды, т.к. блок первичной очистки воды уже, как правило, имеется в составе УКПГ.

При этом максимально используются вспомогательные производства, имеющиеся в составе УКПГ (факельное хозяйство, очистные сооружения, источники электрической энергии, воздуха КИПиА, операторной). Технико-экономические оценки показывают, что за счет интеграции малотоннажной установки получения метанола в состав УКПГ достигается почти трехкратное снижение капитальных затрат, что собственно и делает строительство производств метанола в районах газодобычи рентабельным.

Экономические показатели установки производства метанола:

1. Затраты на содержание персонала установки – 19424408 руб.;
- 1.1. Фонд оплаты труда – 16730660 руб.;
- 1.2. Отчисления на социальные нужды – 2618748 руб.;
- 1.3. Льготный отпуск – 75000 руб.;
2. Электроэнергия – 4704833 руб.;
3. Амортизация – 23726124 руб.;
4. Ремонт ОС – 461369 руб.;
5. Всего затрат – 48316734 руб.;
6. Объем произведенного метанола – 12500 т;
7. Себестоимость произведенного метанола – 3865 руб./т;
8. Себестоимость произведенного метанола без амортизации – 1967 руб./т;
9. Окупаемость проекта с момента ввода в эксплуатацию установки – 30 месяцев (простая) или 39 месяцев (с дисконтом).

В заключении хотелось бы отметить, что, несмотря на значительный срок добычи газа, данная отрасль ТЭК, как и все остальные отрасли, ставила и будет ставить все новые и новые задачи, решение которых часто требуют нестандартного подхода. Главной целью при этом является повышение рентабельности и безопасности процесса, как для человека, так и для окружающей среды. Специалистам ТЭК приходится разрабатывать свои идеи, что-то заимствовать у других отраслей промышленности, превращая рационализацию в бесконечный процесс, требующий в первую очередь комплексного рассмотрения проблемы.

Список используемой литературы:

1. Отчет Академии Конъюнктуры Промышленных Рынков «Рынок метанола в России».
2. [www.newchemistry.ru](http://www.newchemistry.ru)
3. [http://newchemistry.ru/letter.php?n\\_id=5504&cat\\_id=5&page\\_id=2](http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=5504&cat_id=5&page_id=2)

## 12.3 Презентация Мини установки: «Метанол из газа на УКПГ».

### ЗАО «Метапроцесс» (презентация проекта)

### История вопроса

- Исследование рынка метанола показывает, что во всем мире газодобывающие компании используют метанол для технологических нужд при добыче. Однако его использование сегодня затруднено следующими факторами: отсутствие производства метанола вблизи центров добычи, высокая цена метанола на заводах и высокая цена доставки.
- Исходя из вышеперечисленных факторов, напрашивается самое оптимальное решение - строить метанол установки (производство метанола из газа) на месторождении. Окупаемость такого проекта – 3,5 года. При этом себестоимость метанола из газа получается в районе 198 долларов за тонну.

Рис. 12.2

### Критические Сроки

- С целью повышения экономической эффективности проекта и снижения сроков его окупаемости применительно к Юрхаровскому ГКМ детально проработана новая идеология, состоящая в максимально возможной интеграции метанол установки синтеза метанола из газа и действующей установки промышленной подготовки газа.



МЕТАНОЛ И АЗОТНЫЕ ПРОЦЕССЫ  
**МЕТАПРОЦЕСС**

Рис. 12.3

### Ответственность заказчика

- В связи со строительством возникает ряд вопросов, таких как: отвод территории под застройку на генплане и по факту, обеспечение электроэнергией (0,5 кВт/ч/т), обеспечение природным газом (1828 м<sup>3</sup>/т), обеспечение водопотребления (1,855 м<sup>3</sup>/т), водоотведение сточных вод (0,712 м<sup>3</sup>/т). Данные вопросы ложатся на заказчика.



Рис. 12.4



## Транспорт

- Строительство метанол установки непосредственно на месте добычи газа позволяет бесперебойно обеспечить метанолом газодобывающую компанию, исключить дорогостоящие встречные транспортные потоки метанола и газа для его выработки, снизить экологические риски при транспортировке и уменьшить себестоимость добываемого газа. Площадка строительства размещается в Надымском р-не Ямало-Ненецкого автономного округа Тюменской области.

Рис. 12.5

- Создание опасного химического производства в сложных климатических условиях потребовало реализации новых технических решений. Доставка груза осуществляется по нескольким возможным вариантам, в зависимости от погодных-климатических условий, таким как:
  - Железная дорога + водным путем на барже
  - Железная дорога + автотранспортом по зимнику
  - Морской путь + железная дорога + водным путем
  - Отдельные мелкие элементы доставлялись самолетом далее автотранспортом по зимнику.

Рис. 12.6

## Состав установки

- Метанол-установка состоит из блока водоподготовки, компрессии, печи риформинга (паровая конверсия метана), синтеза метанола из газа, ректификации метанола и вспомогательные блоков.



Рис. 12.7



- Само производство представляет собой агрегат на базе комплектной поставки с использованием современных энергосберегающих технологий, обеспечивающих безопасную эксплуатацию и выпуск продукции нужного качества. С целью минимизации массы, стоимости оборудования и материалов и их доставки, а также увеличения надежности работы производства в экстремальных климатических условиях в основу производства был положен технологический процесс на базе паровой конверсии метана.

Рис.12.8

- Те же цели преследовал и выбор конструкций основного оборудования; в частности, главная позиция - трубчатая печь риформинга - принята цилиндрической формы, что позволило максимально снизить ее массу.

Рис.12.9



- Те же цели преследовал и выбор конструкций основного оборудования; в частности, главная позиция - трубчатая печь риформинга - принята цилиндрической формы, что позволило максимально снизить ее массу.

Рис.12.10



## Принципы проектирования и изготовления

- Основными принципами проектирования и изготовления являются: компактность, надежность, адаптация к условиям Крайнего Севера, максимальная степень заводской готовности и интеграция в существующую инфраструктуру.



Рис.12.11

- В основу технологического проектирования метанол установки была заложена методология малотоннажного производства метанола из газа в составе установки комплексной подготовки газа (УКПГ) с максимально возможным использованием существующей инфраструктуры: источников сырья и энергоресурсов, инженерных коммуникаций, административно-бытовых сооружений. Технологическое проектирование, комплектация, шефмонтаж и авторский надзор, было выполнено ЗАО "Метанол и Азотные процессы" (ЗАО "Метапроцесс"). В итоге разработан и реализован первый в России проект малотоннажной метанол установки производительностью 12,5 тыс. тонн метанола в год с использованием в качестве сырья собственного природного газа. Такая производительность несколько превышает текущие потребности в метаноле на УКПГ Юрхаровского ГКМ.

Рис.12.12

- Метанол-установка сразу же превзошла плановые показатели по выработке (13200 тонн метанола из газа в год) и качеству вырабатываемого метанола из газа, что позволяет сегодня получать метанол из газа с некоторым избытком и поддерживать запасы на месторождении на достойном уровне.
- Существенное снижение капитальных затрат и себестоимости метанола из газа достигнуто прежде всего за счет интегрирования производства метанола из газа с действующей УКПГ. Особенностью примененной в данном проекте технологии по сравнению с традиционными является значительное упрощение ряда технологических стадий процесса. В качестве сырья использован осушенный и очищенный от углеводородного конденсата природный газ с давлением до 2,5 МПа. Наличие на УКПГ природного газа с требуемым давлением исключает необходимость стадии компримирования сырьевого газа (на крупнотоннажных производствах данная стадия, как правило, присутствует).

Рис.12.13



- Основное и вспомогательное оборудование метанол установки размещено в утепленных блок-боксах, поставляемых на площадку в максимальной заводской сборке, с обеспечением каждого блока системами отопления и вентиляции, пожарной сигнализации и пожаротушения, а также контроля загазованности воздуха рабочей зоны. Часть крупногабаритного оборудования - колонна синтеза, блок печи риформинга (паровая конверсия метана), включая блок теплоиспользующей аппаратуры, размещена на открытой наружной площадке.



Рис.12.14

- Не требуется отдельного блока подготовки исходной воды, потому что он имеется в составе УКПГ, как следствие - снижаются затраты на подготовку химически очищенной воды для системы парообразования метанол установки. Кроме того, максимально используются вспомогательные производства, имеющиеся в составе УКПГ (факельное хозяйство, очистные сооружения, источники электрической энергии, воздуха КИП и А).

Рис.12.15

- Разработанная и реализованная методология интеграции метанол установки с промышленной установкой подготовки газа позволяет не только существенно сократить эксплуатационные затраты на предупреждение гидратообразования, но и снизить экологические риски.



Рис.12.16

### 13. Получение водородсодержащего газа из метана и метанола в микрореакторах

#### Характеристики микрореакторов

Микрореактор парциального окисления метана

Размеры реакторов, мм	32x24x26
Объем получаемого водорода, л/ч	430
Температура, °С	840
Тепловая энергия, Вт	1200



Микрореакторы для паровой конверсии метанола

Размеры реакторов, мм	40(d)x35(h)
Объем получаемого водорода, л/ч	32
Температура, °С	270
Тепловая энергия, Вт	90
Размеры реакторов, мм	30x30x9
Объем получаемого водорода, л/ч	78
Температура, °С	450
Тепловая энергия, Вт	220



Рис. 13.1 – Структура сорбционных реакторов

Основные публикации по разработке:

1. Л. Л. Макашкин, Д. В. Андреев, С. Н. Павлова, В. А. Садыков, В. А. Собянин, В. Н. Пармон, А. В. Гулевич, В. В. Привезенцев Эффективность работы катализатора в микрореакторе парциального окисления метана. International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology ISJAEE <sup>1</sup> 2(46) (2007) Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» АЭЭ <sup>1</sup> 2(46) (2007).
2. L.L. Makarshin, D.V. Andreev, A.G. Gribovskyi, V.N. Parmon. Catalytic partial oxidation of methane in microchannel reactors with co-current and countercurrent reagent flows: An experimental comparison. Chemical Engineering Journal, V 178, 15 December 2011, p 276-281.

3. Л.Л. Макашкин, В.Н. Пармон. Применение микроканальных каталитических систем для интенсификации процессов получения водорода из углеродсодержащего сырья. Катализ в промышленности, 2011, т.3, №5, стр. 5 – 19. (Англ. Версия 2012, т.4, №1, с. 27-28).
4. V.Sadykov, L.Bobrova, S.Pavlova, V.Simagina, L.Makarshin, V.Parmon, J.R.H. Ross, A.C.V. Veen. Syngas Generation from Hydrocarbons and Oxygenates with Structured. Catalysts. (2012). 140 p. (монография).
5. L. L. Makarshin, V. N. Parmon. Microchannel catalytic systems for the intensification of hydrogen production from carbon-containing feedstocks. 2012, т.4, №1, с. 27-28.
6. A.G. Gribovskiy, L.L. Makarshin, D.V. Andreev, S.P. Klenov, V.N. Parmon. A compact highly efficient multichannel reactor with a fixed catalyst bed to produce hydrogen via methanol steam reforming. Chemical Engineering Journal 231 (2013) 497–501.
7. V.A. Vorontsov, A.G. Gribovskiy, L.L. Makarshin, D.V. Andreev, V.Y. Ylianitsky, V.N. Parmon. Influence of a reaction mixture streamline on partial oxidation of methane in an asymmetric microchannel reactor. International journal of hydrogen energy 39 (2014) 325 – 330.
8. Д. В. Андреев, В. В. Радаев, Л. Л. Макашкин, А. Г. Грибовский, В. И. Зайковский, В. Н. Пармон. Паровая конверсия этанола на катализаторах Co/ZnO и Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в микроканальном каталитическом реакторе. Кинетика и катализ, (2014), том 55, № 6, с. 1–12.
9. Патент РФ № 2386474. Л.Л. Макашкин, Д.В.Андреев, А.Г. Грибовский, Е.Г.Злобин, В.Н. Пармон. Фотокаталитический микрореактор, опубл. 2010.
10. Патент РФ № 96341. Л.Л. Макашкин, Д.В. Андреев, Е.Г.Злобин, А.Г.Грибовский, В.Н.Пармон. Реактор для парциального окисления углеводородов (варианты), опубл. 2010.
11. Патент РФ № 2433862 Макашкин Л.Л., Андреев Д.В., Злобин Е.Г., Грибовский А.Г., Пармон В.Н. Реактор для парциального окисления углеводородов (варианты), опубл. 2011. Макашкин Л.Л., Грибовский А.Г., Злобин Е.Г., Андреев Д.В., Пармон В.Н.
12. Патент РФ № 2542251 Каталитический реактор для паровой конверсии углеводородов, приоритет от 16.07.2013, опубл. 20.02.2015.



## 14. Энергоэффективная каталитическая технология утилизации попутного нефтяного газа



Предлагаемая технология мягкого парового риформинга позволяет перерабатывать попутный нефтяной газ (ПНГ) переменной состава в топливо (метано-водородные смеси) и/или товарный природный газ.

Разработанная технология позволяет:

- Получать из ПНГ топливо для газопоршневых и газотурбинных энергоустановок, генерирующих тепло и электроэнергию для промышленных нужд и нужд муниципальных образований в местах нефтедобычи.

- Повысить мощность энергоустановок на 20–30 % за счет использования метано-водородных смесей вместо ПНГ в качестве топлива.

- Улучшить экологическую обстановку в местах нефтедобычи

Таблица 14.1 - Сравнительные данные работы газопоршневого двигателя (ГПД).

на исходном ПНГ	на конвертированном ПНГ
– Снижение электрической мощности ГПД на 22 % от номинальной	– Повышение мощности ГПД до 99% от номинальной
– Наличие «дымности» в отходящих газах, что связано с неполным сгоранием топлива	– Снижение концентрации СО и углеводородов в отходящих газах, за счёт увеличения полноты сгорания топлива
	– Улучшение динамических характеристик двигателя и устойчивости режимов его работы
	– Снижение затрат на энерго- и теплоснабжение самого нефтепромысла

### Уровень разработки

Проведены полевые испытания технологии на реальных составах ПНГ на пилотной установке мощностью 8-10 м<sup>3</sup>/ч в посёлке Талинка, на месторождении ООО «РН-Юганскнефтегаз», г. Нефтеюганск (ХМАО-Югра), месторождении «Крапивинское ОАО «Газпромнефть-Восток» на установке мощностью 150-300 м<sup>3</sup>/ч.

### Основные публикации по разработке

1. Л.В. Козодоев, Н.А. Кузин, Ю.И. Амосов, В.А. Кириллов, В.А. Собянин, В.В. Киреенков. Новая технология переработки попутных нефтяных газов в местах их добычи. // Промышленность и Экология Севера. 2011. № 11 (19). С. 40-43.

2. М.В. Верниковская, П.В. Снытников, В.А. Кириллов, В.А. Собянин. Технологические и экономические преимущества переработки попутных нефтяных газов на нефтяных промыслах в метано-водородную смесь для питания энергоустановок. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 11. С.7-12.

3. M.M. Zyryanova, P.V. Snytnikov, Yu.i. Amosov, V.D. Belyaev, V.V. Kireenkov, N.A. Kuzin, M.V. Vernikovskaya, V.A. Kirillov, V.A. Sobyenin. Upgrading of associated petroleum gas into methane-rich gas for power plant feeding applications.

Technological and economic benefits // Fuel. 2013. V. 108. P. 282-291

4. Патент 2442819 Российская Федерация, МПК7 C10L 3/10. Способ работы устройства переработки попутных нефтяных газов/ Снытников П.В., Кириллов В.А., Собянин В.А., Беляев В.Д., Кузин Н.А., Киреевков В.В., Амосов Ю. И., Полянская Т.В., Попова М.М., Потемкин Д.И, заявитель и патентообладатель – Институт катализа СО РАН и Новосибирский государственный университет. - № 2010127225/05; заявл. 05.07.2010; опубл. 20.02.2012, Бюл. № 5

5. Патент 2443764 Российская Федерация, МПК7 C10L 3/10. Способ работы устройства подготовки попутных нефтяных газов для использования в энергоустановках/ Снытников П.В., Кириллов В.А., Собянин В.А., Беляев В.Д., Кузин Н.А., Киреевков В.В., Амосов Ю. И., Полянская Т.В., Попова М.М., Потемкин Д.И., заявитель и патентообладатель – Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского Отделения РАН и ФГБОУ ВПО "Новосибирский национальный исследовательский государственный университет". - №2010127226/05; заявл. 05.07.2010; опубл. 27.02.2012, Бюл. № 6.



## 15. Получение газообразного водорода из метанола<sup>6</sup>

Исследователи из Германии и Италии разработали способ получения газообразного водорода из метанола при низких значениях температуры и давления. Выделению водорода способствует рутений, содержащий катализатор с пинцерным лигандом. Важность результатов исследования в особенности определяется тем, что оно делает возможным применение метанола в качестве источника водорода для топливных элементов, в конструкцию которых входят протон-обменные мембраны. Такие топливные элементы генерируют электроэнергию, перерабатывая водород, в результате чего единственным продуктом сгорания является только вода, поэтому они рассматриваются как перспективные системы для экологически чистых транспортных средств нового поколения. В принципе, топливные элементы могут вырабатывать энергию за счет сжигания или другого способа переработки метанола, однако такие топливные элементы отличаются меньшей эффективностью, они менее долговечны и устойчивы по сравнению с водородными топливными элементами. Однако трудности с адаптацией водородных топливных ячеек к транспортным средствам связаны со сложностями в хранении водорода и работы с ним. Хорошо известен процесс разрушения метанола с выделением водорода -риформинг, однако для его реализации требуются высокое давление и температуры выше 200°C, что делает его непрактичным для применения к переработке метанола в водород в конструкционной схеме обычного автомобиля. Как заявляет руководитель исследования, Маттиас Беллер (Matthias Beller) из Университета Ростока, идеальным было бы создание жидкой системы для накопления энергии - именно поэтому столь перспективно разработка эффективной системы конверсии, позволяющей использовать метанол в качестве источника водорода.

---

<sup>6</sup> Источник: Nature, 2013, DOI: 10.1038/nature11891

Исследователи получили серию растворимых в метаноле катализаторов, в которых центральный атом рутения был координирован с атомом азота и двумя атомами фосфора, входящими в состав фосфорорганического пинцереполиганда.

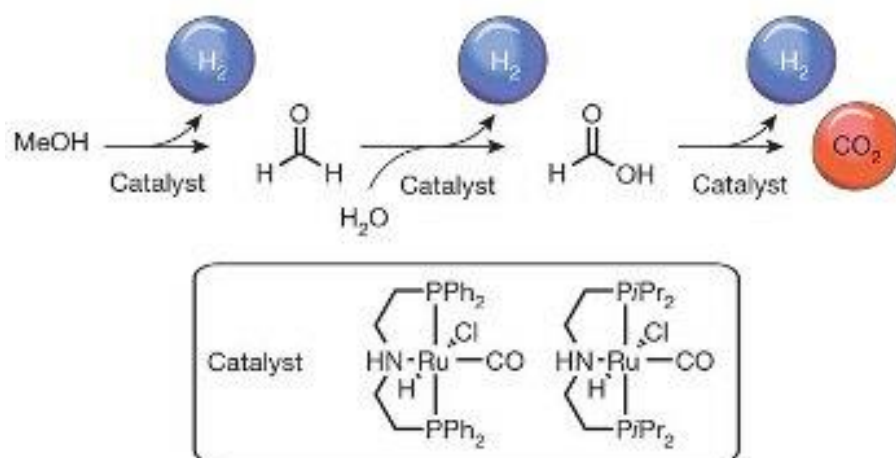


Рис.15.1 - Схема растворимых в метаноле катализаторов

В присутствии воды и гидроксида натрия катализатор ускоряет конверсию метанола в формальдегид, при этом высвобождается водород. На следующем этапе происходит окисление муравьиного альдегида до муравьиной кислоты, опять же с выделением водорода, а муравьиная кислота, в свою очередь, расщепляется на водород и диоксид углерода. Исследователи впервые обнаружили каталитическую систему, в которой один и тот же катализатор ускоряет реакцию трех различных субстратов, образующихся по мере увеличения глубины превращения метанола, позволяя высвобождать три моля водорода на один моль взятого метанола. Важным фактором, потенциально позволяющим в перспективе использовать систему в настоящих топливных ячейках является то, что каталитическая реакция протекает при температуре ниже 100°C и нормальном атмосферном давлении.

Беллер отмечает, что, хотя уже наблюдается достаточное количество молекул водорода, образование которых может обеспечить молекула катализатора до своей дезактивации и высокая скорость реакции, это параметры, которые можно и нужно увеличить. Исследователь уверен, что система может быть значительно модифицирована и ее производительность будет повышена за счет тонких изменений строения металлоорганического катализатора.

Тем не менее препятствием на пути к немедленному использованию метанола в качестве источника для водородного топлива является относительно высокие энергетические затраты на производство самого метилового спирта.

Валери Дюпон (Valerie Dupont) из Университета Лидса, также изучающий системы получения водорода с помощью инициированного паром риформинга отмечает, что исследователи из группы Беллера получили хороший результат, но для практического применения необходима существенное понижение производства метанола.

## 16. Превращение $\text{CO}_2$ в метанол<sup>7</sup>

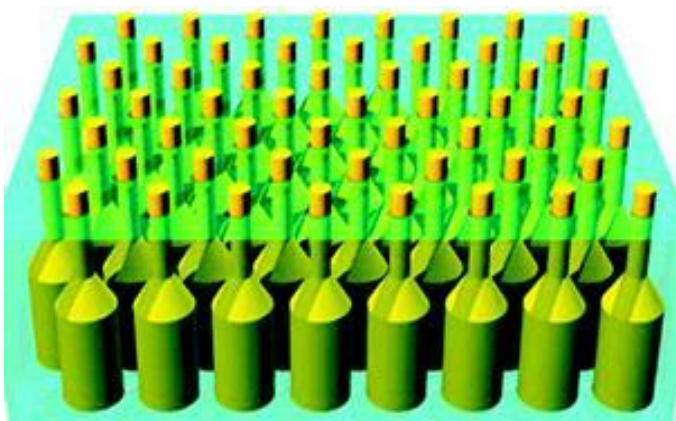


Рис. 16.1 – Схематичное расположение наностержней из кристаллитов оксида меди  $\text{Cu}_2\text{O}$ , покрытых другим оксидом меди –  $\text{CuO}$

Разработан новый способ превращения углекислого газа в жидкое топливо. Для этого достаточно применения меди и солнечного света. По оценкам специалистов из Университета штата Техас в Арлингтоне, новая технология поможет производить топливо из "дармового" сырья, при этом не загрязняя среду  $\text{CO}_2$ .

Суть технологии - в использовании наностержней из кристаллитов оксида меди  $\text{Cu}_2\text{O}$ , покрытых другим оксидом меди -  $\text{CuO}$ .

В ходе экспериментов в лаборатории обнаружилось, что если погрузить эти стержни в воду, насыщенную  $\text{CO}_2$ , а затем облучить их солнечным светом, то начинается фотоэлектрохимическая реакция, которая ведет к выбросу метанола.

---

<sup>7</sup> Источник: R&D CNews

Новый процесс является более безопасным, простым и менее дорогим, чем все предыдущие методы преобразования парниковых газов: достаточно лишь погрузить массив с медными наностержнями в воду. Но метанол ядовит, и речь о полной безопасности новой технологии можно вести только в случае обеспечения надежной очистки воды от метилового спирта.

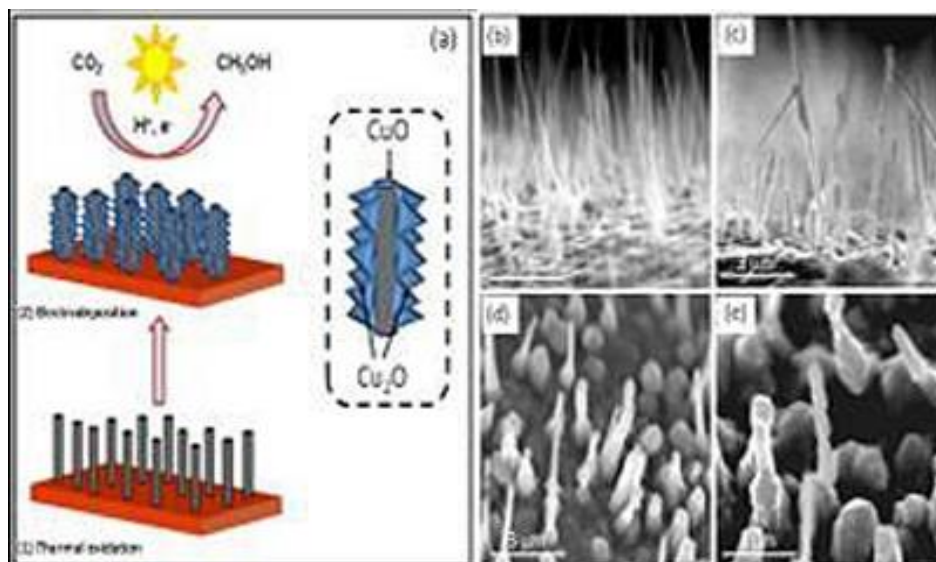


Рис. 16.2 Превращение  $\text{CO}_2$  в метанол

Тем не менее, преимущества медных наностержней перед аналогичными современными разработками огромно. Прежде всего, не требуются сокатализаторы, высокие давление и температура, применение токсичных или редкоземельных металлов. При этом медные наностержни демонстрируют 95-процентную эффективность преобразования  $\text{CO}_2$  в метанол без значительных затрат энергии. Дешевый способ превращения углекислого газа в метанол может открыть совершенно новые возможности в энергетике и химической промышленности, поскольку метанол используется не только в качестве топливного сырья, но и как исходное вещество для производства пластмасс, клеев и растворителей.

## **17. Российский и казахстанский рынок метанола в свете мировых тенденций**

### **17.1. География производства**

Рост спроса на метанол, в частности в Китае, происходил на фоне дальнейшего снижения производственных мощностей в США, где производственные затраты оказались в среднем на 40 % выше, чем в других странах. Мощности по производству метанола в США ежегодно снижаются, что приводит к увеличению импорта. Данная тенденция носит долгосрочный характер. Однако на сегодняшний день США остается и крупнейшим потребителем (30 % мирового потребления, около 12 млн тонн в год), и производителем метанола (25 % мирового производства, около 10 млн тонн в год). Китай является вторым ключевым игроком на мировом рынке, потребляя в год более 5 млн тонн метанола. Ожидается, что эта цифра будет ежегодно возрастать на 8 %. Импорт метанола в Китай уменьшился с 1,8 млн тонн в 2002 году до 1,4 млн тонн в 2003 году и 1,36 млн тонн в 2004 году. Тенденция к сокращению импорта сохранится, так как китайские производители метанола постоянно расширяют мощности своих заводов. Однако, поскольку китайские производители метанола традиционно используют в качестве сырья каменноугольный газ, их производство может быть прибыльным только в том случае, если цена на метанол не упадет ниже 140-150 долларов за тонну.

Мировой спрос на метанол в 2004 году составил примерно 33,5 млн тонн, что на 4 % больше, чем в 2003 году. По оценке представителя фирмы Tesnon OrbiChem, высказанной им на открытии первой международной конференции по метанолу в Шанхае, Китай может в ближайшие годы стать чистым экспортером метанола, если только мировые цены на этот продукт не упадут ниже 140—150 долларов за тонну. В 2004—2005 гг. произошли существенные объемные и структурные сдвиги в мировом производстве метанола. Помимо роста производственных мощностей на 6 млн тонн, значительно изменилась география производства продукта в пользу латиноамериканских, ближневосточных и азиатских стран, в частности в декабре 2004 года совместное предприятие Sipchem и Japan Arabia Methanol Company — компания International Methanol Company — начала промышленное производство метанола на своем новом заводе мощностью 1 млн тонн в год в городе Jubail.

## **17.2. Новые проекты РФ**

Рост производства метанола вызвал некоторое снижение мировых цен в 2004 году до 250—270 долларов, однако, как и прогнозировалось, это были краткосрочные изменения, т. к. на сегодняшний день спрос на метанол растет более быстрыми темпами, чем увеличение мощностей по его производству.

В настоящее время объемы мирового производства метанола приближаются к 40 млн тонн в год. В следующие пять лет в строй будет введено новых мощностей более чем на 18 млн тонн. Основную их часть планируется построить в Южной Америке, странах Ближнего Востока, Азии. Эти регионы станут крупнейшими центрами мирового производства и промышленных поставок метанола. Тем временем, рост спроса на метанол составит 5 млн тонн в год. Помимо существующих планов строительства новых мощностей возможно и крупномасштабное совершенствование действующих производств, прежде всего в Северной Америке и Европе. Но существующих мощностей в этих регионах далеко недостаточно, чтобы удовлетворить рыночный спрос в ожидании пуска новых предприятий. Поэтому большая нагрузка ляжет на действующие предприятия Центральной Европы, стран СНГ, Индии, Юго-Восточной и Северо-Восточной Азии. В ближайшие годы планируется строительство ряда крупнотоннажных производств метанола по всему миру.

Государственные компании Oman Oil Co. (Оман) и Mubadala Development Co. (Объединенные Арабские Эмираты) заключили соглашение о совместной реализации проекта строительства завода метанола в городе Salalah (Оман). Проект предусматривает разработку, строительство и ввод в эксплуатацию современного завода метанола мощностью 3 тыс. тонн в сутки, который будет потреблять в качестве сырья природный газ, поставляемый компанией Oman Oil Co.

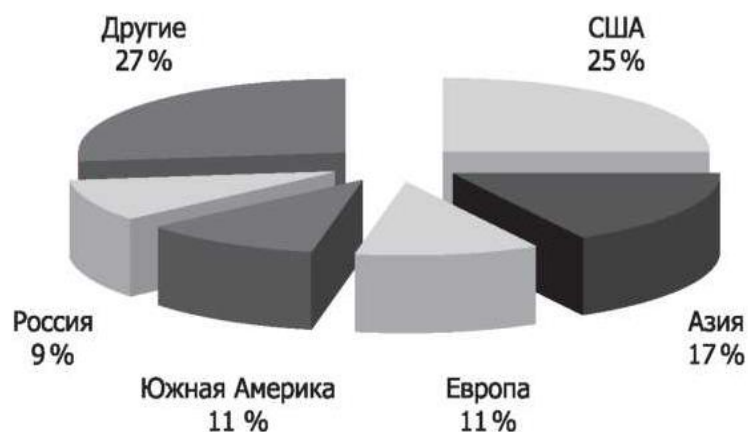


Рис. 17.1 - Структура мирового рынка метанола по регионам-производителям

На диаграмме рис. 17.1 изображены доли мировых производителей на глобальном рынке метанола. Японская компания Mitsubishi Gas Chemical планирует строительство крупного предприятия по производству метанола в Саудовской Аравии, а также ведет переговоры о строительстве аналогичного завода в Брунее. Новый завод в саудовском городе Al- Jubail будет иметь мощность 1,5 млн тонн в год. Им будет управлять компания Ar-razi, представляющая собой совместное предприятие с равным участием компаний Mitsubishi Gas и Sabc. Ar-razi уже имеет свое производство общей мощностью 3,1 млн тонн метанола в год. Компания Mitsubishi надеется закончить его строительство в конце 2007 — начале 2008 года. Группа MG Technologies AG объявила о том, что ее инженерное отделение Lurgi AG получило от компании Qatar Fuel Additives Company Ltd заказ на строительство завода метанола в Катаре. Новый завод должен быть введен в строй в 2008 году. Завод станет самым большим в мире предприятием по выпуску метанола — здесь будет производиться 6 750 тонн данного продукта в сутки.

Компания Heilongjiang Hegang Mining Group в сотрудничестве с Dalian Huafeng Enterprise Group строит завод для производства метанола из угля мощностью 1,2 млн тонн в год.

### 17.3. Российское производство

Российские производители выпускают более 3 млн тонн метанола в год, однако внутреннее потребление продукта составляет всего 1 млн тонн в год, с ежегодным приростом переработки 3—4 %, поэтому производство метанола характеризуется экспортной направленностью (более 50 % метанола экспортируется). Основные причины доминирования экспорта: благоприятная внешнеэкономическая ценовая конъюнктура и недостаток российских перерабатывающих мощностей.

В России действуют 8 крупных предприятий-производителей метанола. Специализируются на производстве данного продукта ОАО «Метафракс» и ЗАО «Метанол». Остальные производители — НАК «Азот», ОАО «Тольяттиазот», ОАО «Акрон», ОАО «Невинномысский Азот», ОАО «Щекиноазот», ОАО «Новочеркасский завод синтетических продуктов» производят азотные удобрения, и метанол здесь является дополнительным продуктом при производстве аммиака. Крупнейшими производителями метанола в России являются: ОАО «Метафракс» — до 1 млн тонн в год (около 30 % российского производства); ЗАО «Метанол» — 750 тыс. тонн в год, ОАО «Тольяттиазот» — 450 тыс. тонн в год.

ОАО «Акрон» разработало инвестиционную программу до 2015 года в размере 1,4 млрд долларов. Инвестиции будут направлены на модернизацию существующих и строительство новых производственных мощностей на предприятиях холдинга. Более 100 млн долларов пойдет на строительство собственных энергетических мощностей. ОАО «Акрон» планирует в 2005—2007 гг. инвестировать в производство метанола 73 млн долларов.

ОАО «Тольяттиазот» планирует строительство второй линии по выпуску метанола, общая стоимость проекта составляет 150 млн долларов. После ввода в эксплуатацию новых мощностей производство метанола на предприятии с выпускаемых 450 тыс. тонн возрастет до 1 млн тонн в год.



Осенью 2005 года будет проведена серьезная реконструкция завода ЗАО «Метанол». Основная цель реконструкции — повысить надежность и долговечность работы оборудования завода, что в конечном итоге может положительно сказаться и на объемах производимой продукции. ЗАО «Метанол» выработало в 2004 году более 750 тыс. тонн метанола. ОАО «Щекиноазот» сформировало бюджет, ищет подрядчика и планирует запустить новую установку метанола (мощнее старой на 25 %) к 2007 году.

Тенденция по перемещению мирового производства метанола в страны, обладающие большими запасами газового сырья, сохраняется. При этом в России, на фоне снижения мировых цен на метанол в последние годы, наблюдается тенденция роста внутреннего потребления по сравнению с экспортом, на долю которого, однако, по-прежнему приходится значительная часть отечественного производства. В роли основного импортера российского метанола выступает Европа, менее значительные поставки приходятся на долю СНГ и США. Аналитики предсказывают большие перспективы двум российским предприятиям — томскому и пермскому — на дальневосточном рынке. Недавно заявлено о предстоящем строительстве «с нуля» завода по выпуску метанола на Сахалине. Теоретически эти два завода могли бы удовлетворить до 50 % потребностей японского рынка в метаноле. В роли инвесторов сахалинского проекта намерены выступить японские компании.

#### **17.4 Переработка метанола в РФ**

Формалин в России производится на 15 предприятиях. Их суммарная мощность составляет порядка 2 млн тонн. Крупнейшими производителями формалина в России являются ОАО «Метафракс» (более 200 тыс. тонн в год) и ОАО «Акрон» (около 150 тыс. тонн в год). Усилия ОАО «Акрон» направлены на сохранение завоеванных позиций на рынках Латвии и Белоруссии, доли которых в потреблении данного продукта составляют по 36 %.

МТБЭ в России производится в небольших объемах. Суммарная мощность составляет порядка 200 тыс. тонн в год. В мире за год до недавнего времени производилось более 20 млн тонн. Самые большие в мире производственные мощности расположены в США. Однако недавнее ужесточение мировых экологических стандартов и требований к моторным топливам приведет к существенному сокращению производства МТБЭ в США и Европе. Уксусная кислота из метанола раньше в России не производилась. В настоящее время в ОАО «Невинномысский Азот» введено в эксплуатацию производство уксусной кислоты мощностью 150 тыс. тонн в год. Строительство новых мощностей по переработке метанола в формальдегид ведут ОАО «Метафракс» (270 тыс. тонн формалина в год) и ОАО «Акрон» (60 тыс. тонн формалина в год). Запуск новых установок формальдегида намечен на первый квартал года и сентябрь 2005 года соответственно. Кроме того, ОАО «Метафракс» запустил три очереди производства КФК — карбамид-формальдегидного концентрата, основным сырьем для которого также является метанол. На сегодняшний день в ОАО «Метафракс» метанол, формалин и КФК занимают в структуре товарной продукции 56, 18 и 11 % соответственно, планируется дальнейшее увеличение доли продуктов переработки метанола. Поскольку российский рынок формальдегидных смол и смежные с ним потребительские рынки далеки от насыщения, инвестиционная среда для появления новых мощностей по переработке метанола на территории РФ крайне благоприятна, что может повлечь рост инвестиционной активности в данном секторе. Холдинг «Акрон» планирует инвестировать в развитие производства формалина, карбамидоформальдегидного концентрата, смол: 35 млн долларов в 2005 году и 20 млн долларов в 2006—2007 годах.

ОАО «Метафракс» после запуска в конце июня 2005 года установки КФК-3 планирует начать строительство крупнотоннажного агрегата по производству формальдегида. Реализация трех проектов КФК, а также увеличение выпуска формалина позволят «Метафраксу» увеличить внутреннюю переработку метанола до 30 %.

## 18. Технология совместной конверсии метанола и углеводородов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> на катализаторах кислотного-основного типа<sup>8</sup>

В настоящее время необходимость утилизации огромных выбросов газообразных углеводородов в регионах добычи нефти и газа для улучшения и сохранения экологической обстановки и решения проблем энерго- и ресурсосбережения является актуальной задачей. До недавнего времени значительная часть углеводородных компонентов природного, попутного нефтяного и нефтезаводских газов использовались лишь в качестве технологического топлива или просто сжигалась на факелах и не находила применения для синтеза химических продуктов.

Одним из перспективных направлений рациональной переработки легкого углеводородного сырья является совместное превращение метанола и углеводородов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> в алкены, арены и компоненты моторных топлив (в частности метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ)) и, кроме того, решается вопрос эффективного использования указанной фракции. Наиболее активными и селективными катализаторами синтеза МТБЭ являются сульфированные ионообменные смолы. Основные трудности, возникающие при их использовании в промышленности, связаны с низкой термической стабильностью и большим гидродинамическим сопротивлением слоя. Альтернативными катализаторами для такого рода процессов являются цеолитные катализаторы типа ZSM-5. Однако до последнего времени не выяснена роль факторов, способных определить селективность процесса, не выяснен механизм селективной адсорбции реагирующих молекул. В научной литературе отсутствуют сведения о систематических исследованиях структуры, химии поверхности цеолитов, их взаимосвязи и влиянии на реакционную способность низших углеводородов, не решена проблема молекулярно-ситовых эффектов.

---

<sup>8</sup> Сафронова, С.С. Совместная конверсия метанола и углеводородов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> на катализаторах кислотного - основного типа: Автореф. дис. к-та хим. наук. – Томск, 2006 – 22 с.

Цель технологии совместной конверсии метанола и углеводородов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> на катализаторах кислотного-основного типа заключалась в выявлении факторов, обуславливающих активность сульфокатионитов и цеолитов в процессах совместного превращения метанола и углеводородов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Установление взаимосвязи между структурными, кислотными, адсорбционными свойствами сульфокатионитов и цеолитов и их каталитической активностью в процессе взаимодействия метанола и изобутена.

2. Изучение влияния метанола на конверсию пропан-бутановой смеси на цеолитных катализаторах.

3. Исследование влияния технологических параметров на активность и селективность цеолитов в совместном превращении метанола и пропан-бутана.

4. Определение природы активных центров и установление зависимости каталитической активности галлийсодержащих цеолитных катализаторов в процессе совместной конверсии метанола и алканов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> от способа модифицирования.

Научная новизна. Впервые сформулированы факторы, определяющие высокую каталитическую активность сульфокатионитных и цеолитных систем в процессе совместного превращения метанола и изобутена в метил-трет-бутиловый эфир. Сульфокатиониты, характеризующиеся наиболее крупными мезопорами и наибольшей концентрацией сильных ( $H_0 = 2.8$ ) кислотных центров проявляют наибольшую активность и селективность в изучаемом процессе. Установлено, что среди цеолитных катализаторов с различным структурным типом (ZSM-5 и Beta) наиболее активным и селективным по МТБЭ является Beta-цеолит с наиболее развитой мезопористой структурой, наибольшим количеством кислотных центров, а также способностью в большей степени адсорбировать молекулы метанола, чем цеолит ZSM-5.

На основании сопоставления адсорбционных, кислотных и каталитических характеристик сульфокатионитов предложена схема механизма реакции синтеза метил-трет-бутилового эфира, согласно которой образование МТБЭ происходит в результате взаимодействия изобутена с метанолом, находящимся на

поверхности сульфокатионита в слабосвязанной ассоциативной форме. Показано, что при низких температурах реакции (333-353 К) механизм взаимодействия метанола и изобутена на цеолитах аналогичен механизму, предложенному для сульфокатионитов.

С повышением температуры реакции (от 373 К и выше) наблюдается смещение равновесия процесса в сторону протекания индивидуальных конверсий метанола и изобутена с последующим взаимодействием продуктов реакции. При  $T = 873$  К образования МТБЭ не происходит. Состав продуктов представлен широким спектром углеводородов (алкены, арены и др.).

Впервые показано преимущество осуществления конверсии пропан-бутановой смеси в присутствии метанола, за счет чего снижается температура начала активации алканов C3-C4 и повышается селективность цеолита H/ZSM-5 по алкенам и аренам. Установлена возможность повышения в большей степени активности и селективности цеолитных катализаторов в изучаемом процессе путем введения галлия разными методами. Наибольшую селективность в образовании алкенов и аренов проявляет образец, приготовленный методом механического смешения.

#### **Практическая значимость технологии совместной конверсии метанола и углеводородов C3-C4 на катализаторах кислотного-основного типа:**

1. перспективность использования широкопористых цеолитных катализаторов (H/Beta) в синтезе метил-трет-бутилового эфира, по сравнению с сульфокатионитами;
2. установлено преимущество процесса конверсии пропан-бутановой смеси в присутствии метанола;
3. результаты выявленной взаимосвязи структурных, адсорбционных, кислотных и каталитических свойств сульфокатионитов и цеолитов могут быть использованы для создания катализаторов переработки углеводородного сырья.

Объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования в работе были использованы сульфированные ионообменные смолы (производства «Карболит» (г. Кемерово)) и высококремнеземные цеолиты.

Высококремнеземные цеолиты получали методом гидротермального синтеза щелочных алюмокремнегелей с использованием в качестве органической добавки гексаметилендиамина (ГМДА). Идентификацию цеолитов и определение степени кристалличности образцов осуществляли методом ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Модифицирование исходных катализаторов галлием проводилось тремя способами: а) методом пропитки цеолита солями или кислотами соответствующих элементов (Ga, Pt); б) методом частичного изоморфного замещения  $Al^{+3}$  в каркасе цеолита на  $Ga^{+3}$  на стадии гидротермального синтеза; в) методом сухого механического смешения в шаровой вибромельнице КМ-1 в течение 24 часов. Beta – цеолит ( $SiO_2/Al_2O_3 = 25$ ) предоставлен фирмой «Sued Chemie» (Германия).

Процессы совместной конверсии смесей (метанол + изобутен) и (метанола + пропан-бутан (содержит массовую долю: этана – 2.2, пропана – 73.7, i- и n-бутанов – 24.1%)), а также активность и селективность сульфокатионитных и цеолитсодержащих катализаторов изучали на установках проточного типа со стационарным слоем катализатора при температурах от 333 до 873 К и объемной скорости подачи сырья  $240 \text{ ч}^{-1}$ .

Продукты реакции анализировали газохроматографическим методом.

Кислотные свойства сульфокатионитов изучали методом цветowych индикаторов Гаммета, а цеолитных катализаторов – методом термопрограммированной десорбции аммиака. Адсорбционные свойства образцов изучали весовым адсорбционным методом. В качестве адсорбатов использовали бензол и метанол.

## 18.1 Изучение процесса синтеза метил-трет-бутилового эфира на сульфированных ионообменных смолах

Определение пористой структуры сульфокатионитов по адсорбции молекул бензола показало, что исследованные нами образцы обладают широким спектром мезопор от 14 до 200 Å и одним типом микропор. Наибольший вклад в общий объем пор вносит объем мезопор.

Изучение кислотных свойств сульфокатионитов, обусловленных наличием групп – SO<sub>2</sub> - OH на стиролдивинилбензольной матрице катионита, показало, что распределение активных центров на поверхности смол носит немонотонный характер, что проявляется в дискретности и достаточно четкой дифференциации полос адсорбции с максимумами разной интенсивности, отвечающими определенному значению рКа.

На спектрах распределения центров адсорбции (РЦА) выделяется очень интенсивная полоса для всех смол с рКа 2.5, что соответствует Н<sub>0</sub> = 2.8. Доля этих центров из суммарной концентрации кислотных центров составляет более 50%. При этом наибольшей концентрацией кислотных центров среди изученных образцов обладают КУ-23-10/100 и КУ-23-10/60.

При сравнении полученных кислотных характеристик сульфокатионитов с их структурными свойствами отмечено, что увеличение размера мезопор приводит к увлечению количества кислотных центров (табл. 1). Но ключевым вопросом все же остается участие этих активных центров в каталитическом превращении метанола и изобутена в метил-третбутиловый эфир.

Таблица 18.1 – Кислотные свойства сульфакатионов

Образец	Концентрация кислотных центров x10 <sup>7</sup> , моль/м <sup>2</sup>								
	Н <sub>0</sub>	1.7	2.6	2.8	3.8	4.8	5.7	6.3	Σ
КУ-2-10	0.59	0.75	7.81	0.20	0.14	2.38	1.24	13.11	
КУ-23-10/60	1.22	6.32	15.4	2.76	0.60	0.94	3.0	30.24	
КУ-23-10/100	0.93	5.40	25.0	0.53	0.37	3.60	0.67	36.53	
КУ-23-30/100	0.11	0.35	0.93	0.07	0.06	0.01	0.12	1.65	
КУ-23-16/60	0.61	3.20	7.70	1.40	3.0	4.70	1.50	22.11	
КУ-23-16/80	0.10	0.45	2.20	0.07	0.02	0.01	0.34	3.19	

Экспериментальные данные по адсорбции метанола на сульфокатионитах показали, что количество метанола, адсорбированного на кислотных центрах изученных образцов, существенно больше, чем число центров адсорбции. При этом изотермы адсорбции метанола принадлежат к изотермам V типа (по классификации Брунауэра), что характеризует адсорбцию на мезопористых сорбентах, обусловленную взаимодействием адсорбат – адсорбат. Все эти факторы указывают на кооперативный характер адсорбции молекул метанола на сульфокатионитах. Рассчитанные теплоты адсорбции для изучаемых образцов смол находятся в хорошем соответствии с этим утверждением.

При варьировании технологических параметров процесса (температуры, давления, объемной скорости подачи метанола и соотношения  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{i-C}_4\text{H}_{10}$ ) синтеза МТБЭ установлено, что на катализаторах КУ-2-10, КУ-23-16/60, КУ-23-10/60, КУ-23-10/100 и КУ-23-30/100 с увеличением температуры реакции от 333 до 353 К при давлении 0.8 МПа растут степень конверсии ББФ и селективность образования МТБЭ, а при дальнейшем повышении температуры реакции до 373 К степень конверсии ББФ и селективность образования МТБЭ снижаются (табл. 17.2). Наименьшей селективностью и активностью в синтезе метил-трет-бутилового эфира характеризуются узкопористые образцы КУ-23-30/100 и КУ-23-16/80.

Таблица 18.2 – Влияние температуры на каталитические свойства сульфокатионитов КУ – 23 в процессе синтеза МТБЭ (P = 0,8 МПа)

Образец	Т,К	S, мас.%			α, мас.% (степень конверсии)
		МТБЭ	диизо- бутилен	трет- бутанол	
КУ-23- 10/60	333	95.2	0.8	3.9	59.4
	343	97.4	0.4	2.2	70.5
	353	97.9	0.5	1.6	81.7
	363	96.8	1.3	1.9	70.5
	373	91.4	5.4	3.2	60.5
КУ-23- 30/100	333	83.1	1.3	12.1	56.8
	343	85.1	1.7	13.3	57.6
	353	87.2	2.8	9.9	60.8
	363	49.8	0.6	49.6	54.9



При исследовании влияния давления на степень конверсии изобутена и селективность процесса синтеза МТБЭ из метанола и *i*-бутена установлено, что высокой селективности по МТБЭ в области относительно низких давлений 0.8 МПа следует ожидать для образцов с малой удельной поверхностью (3-8 м<sup>2</sup>/г) и более широкими мезопорами. Оптимальные значения указанных параметров на образце КУ-23-10/60 обеспечивают наиболее благоприятные условия протекания изучаемой реакции. Однако, и на узкопористых образцах КУ-23-30/100 ( $d_{\max} = 18 \text{ \AA}$ ) и КУ-23-16/80 ( $d_{\max} = 40 \text{ \AA}$ ) можно добиться высокой селективности по МТБЭ, увеличив давление в 1.5 раза. Положительное влияние на активность и селективность по МТБЭ для всех образцов смол оказывает повышение мольного соотношения  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{i-C}_4\text{H}_8$  от 1:1 до 2:1.

Варьирование объемной скорости подачи метанола (уменьшение времени контакта) с 0.5 до 2 ч<sup>-1</sup> показывает, что наилучшие результаты в процессе синтеза МТБЭ были достигнуты при  $V = 1 \text{ ч}^{-1}$ .

Наиболее активными проявили себя образцы КУ-23-10/60 и КУ-23-16/60 с  $\text{SMTBE} \sim 97\text{-}98\%$  и  $\alpha \sim 82\text{-}84\%$ . Сопоставление полученных адсорбционных, кислотных и каталитических результатов для сульфированных ионообменных смол марок КУ-2 и КУ-23 позволило сформулировать факторы, обуславливающие их высокую активность в отношении образования МТБЭ. Для мезопористых сульфокатионитов КУ-23-10/60, КУ-23-10/100, КУ-23-16/60 высокая каталитическая активность связана с наличием, как большого количества сильных кислотных центров, так и крупными мезопорами, обеспечивающими легкий доступ молекул метанола к активным центрам катализатора. Молекула метанола, адсорбированная на сильном кислотном центре, в качестве которого выступает сульфогруппа  $\text{SO}_2\text{-OH}$  катионита, частично поляризуется и служит центром адсорбции для последующих молекул метанола (рис. 18.1). Так происходит образование ассоциатов молекул метанола, связанных водородными связями, а пористая структура катализатора обеспечивает эту возможность. Образование эфира происходит в результате взаимодействия изобутилена с метанолом, который находится на поверхности в

слабосвязанной ассоциативной форме. На узкопористых образцах КУ-23-30/100 ( $d < 20 \text{ \AA}$ ), КУ-23-16/80 ( $d < 40 \text{ \AA}$ ) затрудняется протекание ассоциативной адсорбции метанола, увеличивается селективность процесса в отношении образования побочных продуктов *t*-бутанола и диизобутилена. Следовательно, метанол, адсорбированный на этих образцах, не образует ассоциатов в порах, а превращается в диметилловый эфир.

Исследование процесса синтеза метил-трет-бутилового эфира из метанола и изобутена на цеолитных катализаторах Основные трудности, возникающие при использовании сульфокатионитов в промышленности для получения метил-трет-алкиловых эфиров, связаны с большим гидродинамическим сопротивлением слоя и низкой термостабильностью смол. В качестве альтернативных катализаторов для изучаемого процесса могут быть применены цеолитные катализаторы различной структуры: ZSM-5 и Beta.

Образующаяся вода взаимодействует с изобутиленом с образованием *t*-бутанола (рис. 18.2). Учитывая вышеизложенное, была предложена следующая схема превращения метанола и изобутена на сульфокатионитах:

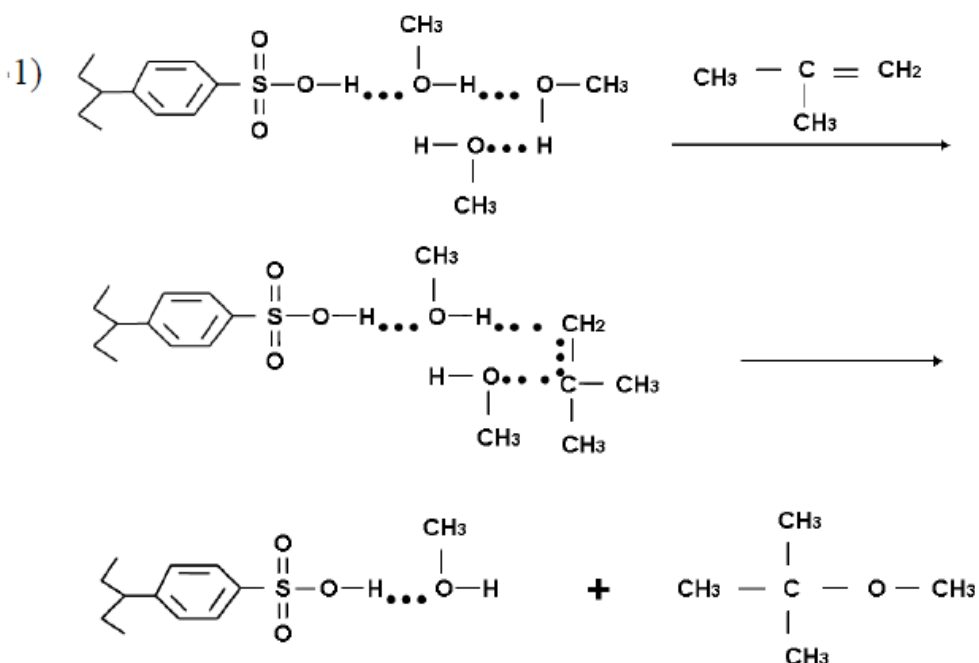


Рисунок 18.1 Схема образования МТБЭ

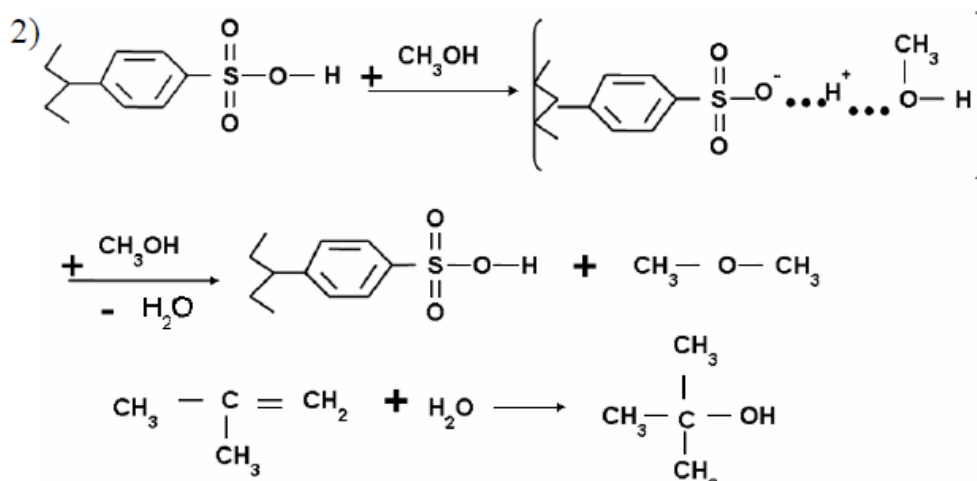


Рисунок 18.2 Схема образования t – бутанола

Данные по изучению пористой структуры образцов показали, что H/Beta цеолит по сравнению с H/ZSM-5 и KY-23 имеет более развитую микро- и мезопористую структуру. Рассчитанные эквивалентные диаметры мезопор свидетельствуют о большей разнородности мезопор H/Beta цеолита по сравнению с другими образцами.

При тестировании кислотных свойств поверхности цеолитов методом ТПД аммиака установлено, что их кислотные спектры характеризуются двумя пиками: низкотемпературный пик в области 418-467 К, и высокотемпературный пик в области 633-722 К. При сравнении кислотных характеристик образцов, различающихся геометрией каналов (ZSM-5 и Beta), можно отметить, что кислотные центры I и II пиков на H/Beta-цеолите обладают меньшей силой, но большей концентрацией, чем на H/ZSM-5.

Результаты по адсорбции метанола на этих двух катализаторах позволили выявить, что по сравнению с сульфокатионитом адсорбция метанола на цеолитах характеризуется более сильным взаимодействием адсорбат – адсорбент, причем наибольшую адсорбционную способность проявляет широкопористый H/Beta цеолит. Кроме того, следует отметить, что количество адсорбированного метанола ( $P/P_s = 0.02$ ) значительно выше, чем концентрация кислотных центров (как и в случае сульфокатионита), что указывает на ассоциативную адсорбцию молекул метанола при низких температурах опыта.

С ростом температуры адсорбция метанола резко снижается. Согласно результатам каталитических исследований отмечено, что для H/Beta – образца степень конверсии изобутена увеличивается от 52 до 95 мас.% с ростом температуры от 333 до 363 К, а селективность образования эфира уменьшается с 93 до 68 мас.% (табл. 18.3). Цеолит H/ZSM-5 является менее активным и селективным в отношении образования МТБЭ (SMTBE = 68.1 мас.%, при T = 353 К), по сравнению с H/Beta цеолитом и с сульфокатионитом. Уменьшение селективности по МТБЭ связано с образованием побочных продуктов: t-бутанола и диизобутилена. Повышение давления (0.6; 0.8; 1 и 1.2 МПа) на цеолитах привело к значительному росту образующихся продуктов олигомеризации изобутена, что в свою очередь снизило конверсию последнего в метил-трет-бутиловый эфир.

Таблица 18.3 – Влияние температуры на каталитические свойства цеолитов в синтезе МТБЭ

Катализатор	T, К	Селективность (S), мас.%			α мас.%
		МТБЭ	ДИБ	ТБ	
H/Beta	323	93.1	0.2	6.7	52.4
	343	89.3	4.8	5.9	85.2
	353	75.3	6.8	17.9	92.3
	363	68.2	8.0	23.8	95.1
H/ZSM-5	353	68.1	0	31.9	12.4
	373	82.0	0	18.0	18.0
	423	82.8	5.9	11.3	24.7
	473	48.5	24.3	27.2	12.8
	523	31.0	11.0	60.2	10.1

Влияние соотношения  $\text{CH}_3\text{OH}/i\text{-C}_4\text{H}_8$  (1; 1.5 и 2) для изучаемых цеолитных катализаторов: H/Beta и H/ZSM-5 не приводит к существенным изменениям в селективности образования эфира и конверсии исходного сырья. Положительное влияние на рост в селективности процесса по МТБЭ оказывает увеличение скорости подачи метанола, но степень превращения при этом уменьшается. Таким образом, в ходе проведенных исследований синтеза МТБЭ на катализаторах различной природы: цеолитах (Beta, ZSM-5) и сульфокатионитах, было установлено, что наиболее активными катализаторами проявили себя H/Beta и КУ-23-10/60. Однако, кислотная смола более селективна в синтезе эфира, чем цеолиты, на которых преимущественно протекают реакции олигомеризации.

На основании сопоставления структурных, адсорбционных, кислотных характеристик цеолитных катализаторов и их каталитических свойств, сделан вывод о том, что механизм превращения метанола и изобутена на цеолитных образцах при низких температурах реакции аналогичен механизму превращения на смолах: молекулы метанола, адсорбированные в ассоциативной форме на L- и V-центрах, взаимодействуют с изобутиеном с образованием МТБЭ.

При высоких температурах реакции ( $T = 873 \text{ K}$ ) на цеолитах не происходит синтеза МТБЭ. В продуктах образуются различные классы углеводородов, среди которых алкены составляет 35 мас.%, арены - 13 мас.%, что указывает на существенное изменение механизма конверсии метанола и углеводородов  $C_3$ - $C_4$ .

Поскольку изобутен содержится в бутан-бутиленовых фракциях (ББФ) продуктов пиролиза отходящих нефтезаводских газов и его активация не представляет сложности, то наибольший интерес представляет изучение конверсии алканов, а именно бутана в присутствии метанола на цеолитных катализаторах.

## **18.2 Исследование процесса совместной конверсии метанола и пропан-бутана на цеолитных катализаторах**

В качестве катализаторов процесса совместной конверсии метанола и пропан-бутана исследовали образцы H/ZSM-5 с различным силикатным модулем и H/Beta цеолит. При изучении их пористой структуры показано, что образцы H/ZSM-5 с различным силикатным модулем имеют приблизительно одинаковый размер мезопор со средним диаметром 32-35 Å. Размеры наиболее крупных мезопор для этих катализаторов имеют больший разброс от 63 до 80 Å. Интересен тот факт, что размер мелких мезопор с  $d = 13-20 \text{ Å}$  и размер микропор уменьшаются с увеличением модуля цеолита, что позволяет говорить об уменьшении размера его кристаллов с увеличением  $SiO_2/Al_2O_3$ .

Важным является и то, что при увеличении силикатного модуля цеолита от 30 до 90 наблюдается тенденция уменьшения суммарной концентрации кислотных центров с 1.17 до 0.48 ммоль·г<sup>-1</sup>.

При этом сила кислотных центров также ослабевает. При изучении конверсии пропан-бутановой смеси в присутствии метанола на цеолитных катализаторах наблюдается существенное снижение температуры начала активации алканов: уже при 773 К степень конверсии составляет 66 мас.% (H/ZSM-5, M = 50), а селективность по алкенам значительно выше, чем селективность при индивидуальных конверсиях (18 мас.% против 2 мас.% (конверсия метанола) и 18 мас.% против 13 мас.% (конверсия пропан-бутана)). Изменения селективности по алкенам и аренам зависят от модуля цеолита, и эта зависимость изменяется с ростом температуры. На основании сопоставления кислотных и каталитических свойств отмечено, что для процесса совместной конверсии пропан-бутана и метанола существенным является не столько концентрация В- и L- центров, сколько их, по-видимому, оптимальное соотношение.

Немаловажную роль в конверсии пропан- бутана и метанола будет играть структурный фактор: наличие узких микро- и мезопор затрудняет диффузию продуктов реакции, что способствует образованию аренов. При 773 К, когда процесс совместной конверсии осуществляется в относительно мягких условиях на H/ZSM-5 с M = 90, характеризующемся соотношением L/V = 0.71 и узкими порами, замедляются процессы дегидрирования и крекинга алканов. Вклад этих процессов увеличивается при повышении температуры до 873 К. Степень конверсии возрастает с 60 до 90 мас.% на ZSM-5 (M = 90), увеличивается селективность по алкенам, селективность по аренам снижается. Рост селективности образования алкенов происходит, по-видимому, и за счет увеличения скорости отвода образующихся алкенов с изменением температуры с 773 до 873 К, в связи с чем возможность последних вступать в дальнейшие реакции ароматизации уменьшается, в результате чего селективность по толуолу и ксилолам снижается.

Каталитические свойства галлийсодержащих цеолитных катализаторов в процессе совместной конверсии метанола и низших алканов Исследования последних лет показали, что среди модифицированных пентасилов ароматизация парафинов C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> с наибольшей селективностью протекает на галлийсодержащих катализаторах, а в процессе конверсии метанола цеолиты, модифицированные

галлием, повышают селективность по алкенам и снижают коксообразование. В связи с этим, представляло интерес изучить каталитические и адсорбционные свойства Ga-содержащих катализаторов в процессе совместной конверсии метанола и алканов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, а также роль кислотных центров в осуществлении этого процесса.

При введении галлия в цеолит (H/ZSM-5 (M = 90)) методом пропитки было установлено, что размер более крупных микропор уменьшается, а размер мелких пор практически не изменяется. Расчеты в рамках двухчленного уравнения Дубинина-Астахова при описании изотерм адсорбции метанола на цеолитах с использованием оптимизационных методов расчета Розенброка, Хука-Дживса подтвердили полученные результаты: характеристическая энергия увеличивается с введением модифицирующей добавки, что также свидетельствует об уменьшении размеров пор.

Введение Ga и Ga+Pt в цеолит приводит к уменьшению количества кислотных центров II типа, концентрация кислотных центров I типа практически не изменяется, а сила кислотных центров обоих типов уменьшается (табл. 18.4). При этом результаты адсорбционных исследований показывают значительно увеличивающуюся адсорбционную способность образцов по метанолу, что может свидетельствовать об образовании новых кислотных центров.

Таблица 18.4 – Кислотные свойства высококремнеземных цеолитов

Образец	T <sub>max</sub> , К		Количество кислотных центров, ммоль·г <sup>-1</sup>		
	1	2	1	2	1+2
H/ZSM-5	457	664	0.48	0.50	0.98
Ga- H/ZSM-5	418	621	0.52	0.42	0.94
Ga-Pt-H/ZSM-5	433	621	0.50	0.24	0.74

Природа новых центров, образующихся при модифицировании, может быть предложена исходя из химических свойств используемых добавок:

$$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{GaOH}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}^+ + \text{NO}_3 \quad (18.1)$$

- Последующее нагревание до 500°C приводит к образованию GaOOH, обладающей амфотерными свойствами и способной диссоциировать по схеме:



Образующиеся ионы  $\text{GaO}^+$  могут обмениваться на  $\text{H}^+$  брэнстедовских кислотных центров, а ионы  $\text{GaO}_2^-$  - локализуются около В-центров. В силу своего электронного строения эти частицы не способны взаимодействовать с молекулой  $\text{NH}_3$ , являющегося акцептором электронов, но в тоже время, могут адсорбировать молекулы метанола или пропана. Часть фазы  $\text{GaOOH}$  может при прокаливании переходить в оксид галлия  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , который может распределяться на внешней поверхности и внутри пор цеолита и частично блокировать активные центры. Введение платины в модифицированный галлием цеолит приводит, по-видимому, к образованию более сложного активного центра, включающего как галлий, так и платину.

Модифицирование H/ZSM-5 галлием методом пропитки существенно изменяет его каталитические свойства: степень конверсии C3-C4 углеводородов при температуре 823 К возрастает до 91% (против 60 мас.% для H/ZSM-5), обусловлено реакциями крекинга и дегидрирования углеводородов, в то же время снижается селективность по легким углеводородам (метану и этану), увеличивается селективность по алкилароматическим углеводородам (толуолу и ксилолу). В общем же изменения в селективности по отдельным классам углеводородов зависят от температуры: при температуре 673 К селективность по алкенам выше, а по аренам ниже, чем на исходном цеолите, однако при более высоких температурах это соотношение изменяется.

Модифицирование цеолита Ga+Pt приводит к увеличению степени конверсии алканов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> до 95%, а изменения в селективности по продуктам, имеющие место для цеолита, модифицированного Ga, аналогичны и усиливаются еще в большей степени. Максимальная SAg на Ga-Pt-HZSM-5 составляет 49 мас.% при T = 673 К, уменьшающаяся с ростом температуры. Существенные изменения в пористой структуре, а, следовательно, и в каталитических свойствах цеолитов были отмечены при модифицировании их галлием методами механического смешения и изоморфного замещения. Механическое смешение исходного цеолита с  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  приводит к разрушению не только вторичной, но и первичной структуры цеолита.



Размеры микропор изменяются в сторону их укрупнения. При введении Ga на стадии синтеза, также наблюдается увеличение размера крупных микропор.

Введение галлия в цеолит механическим смешением и изоморфным замещением приводит к увеличению количества слабых кислотных центров ( $L^-$ ), уменьшению сильных ( $B^-$ ) центров цеолита почти в 2 раза и снижению суммарной концентрации кислотных центров. При этом температуры максимумов для первого типа кислотных центров смещаются в низкотемпературную область, а для второго типа – в высокотемпературную область спектра. Для получения дополнительных сведений о распределении по силе кислотных центров на поверхности катализаторов из экспериментальных ТПД-кривых был применен метод оценки неоднородности адсорбционных центров, основанный на нахождении функции распределения адсорбционных центров по энергиям активации десорбции (рис. 18.3).

На основании проведенных расчетов показано, что кривые, принадлежащие теоретически рассчитанным кривым, хорошо соответствуют экспериментальным. Для исходного цеолита наблюдается двухпиковая картина, свидетельствующая о преобладании центров двух разновидностей.

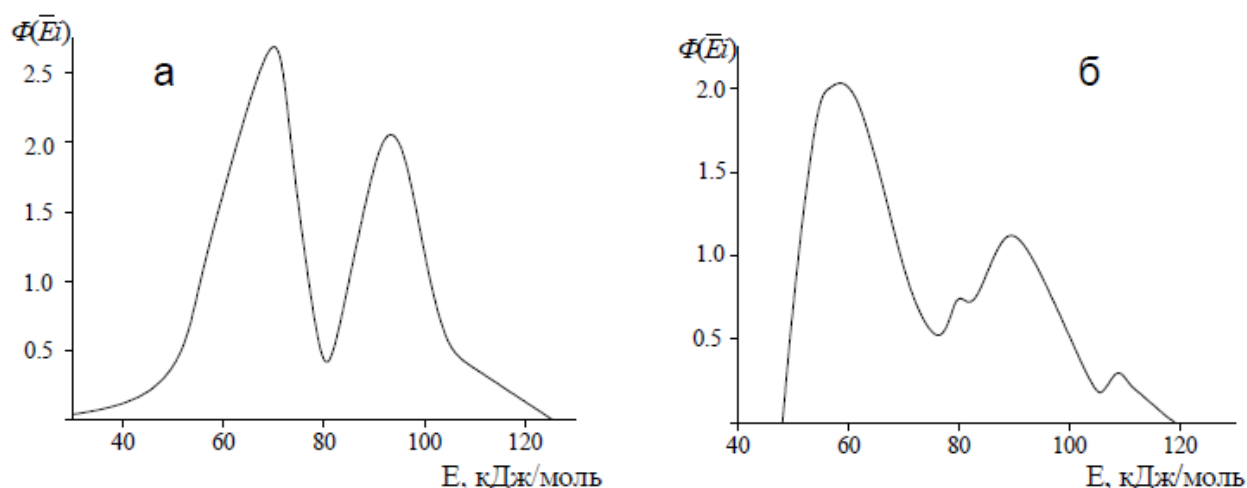


Рис. 18.3 – Функция распределения кислотных центров по энергиям активации десорбции на: а) H/ZSM-5 и б) Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + H/ZSM-5.

На модифицированных образцах наблюдаются дополнительные полосы, при анализе которых сделан вывод, что независимо от способа модифицирования на поверхности цеолита происходит:

1) частичное встраивание галлия в решетку цеолита с образованием мостиковых групп Si-OH-Ga, значительно менее кислых, чем гидроксилы в алюмосиликатах; 2) образование фазы оксида галлия, локализованной на внешней поверхности цеолита; 3) частичная локализация галлия вблизи В-центров с образованием сложного активного центра.

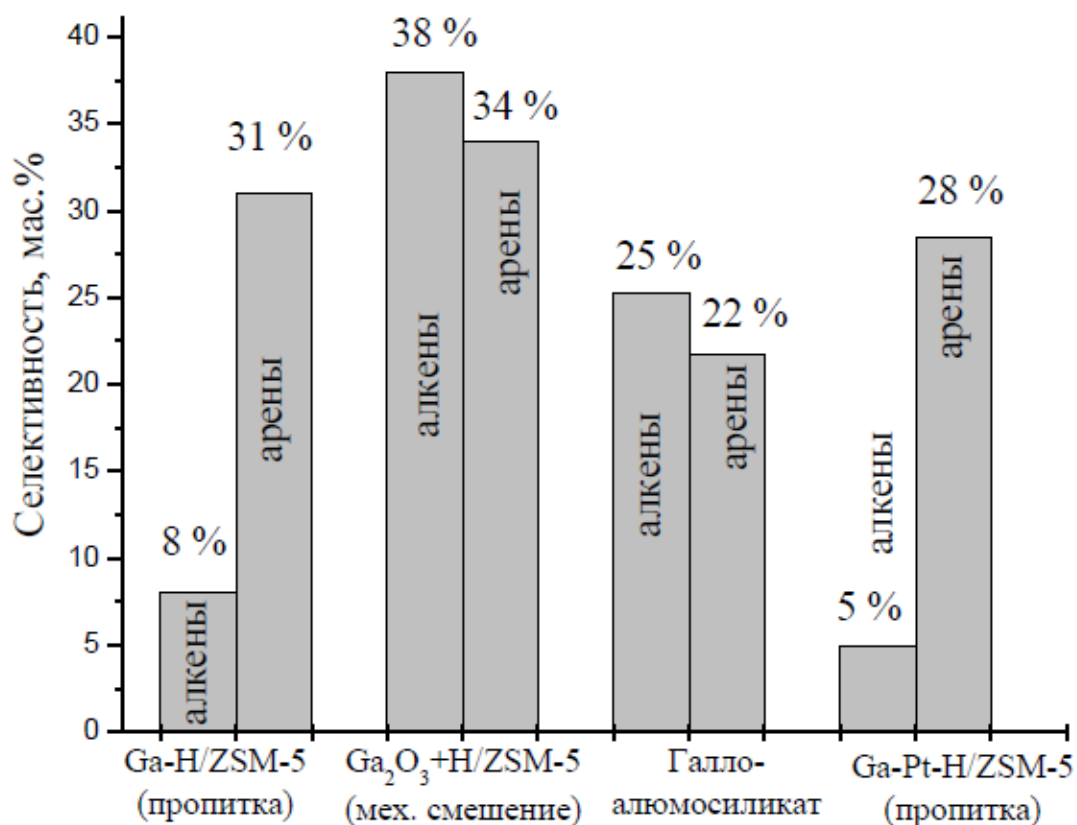


Рис. 18.4 Селективность образования алкенов и аренов на галлийсодержащих цеолитных катализаторах в процессе совместной конверсии метанола и пропан – бутана (T = 873K).

При введении галлия методом механического смешения оксида галлия Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с цеолитной матрицей удалось достичь заметного увеличения селективности Н-пентасила по алкенам и аренам в процессе совместной конверсии метанола и пропан-бутана. Неожиданным оказался тот факт, что при совместной конверсии пропан-бутана с метанолом при увеличении температуры с 773 до 873 К снижается выход метана с 21 мас.% (T = 773 К) до 4 мас.% (T = 873 К).

Одновременно увеличивается селективность по алкенам с 15.5 до 38 мас.% и по аренам с 24.7 до 34.1 мас.%. С увеличением температуры степень конверсии пропан-бутана увеличивается с 44 до 50 мас.%.

Результаты исследований по изучению совместной конверсии низших алканов и метанола на галлоалюмосиликате свидетельствуют о том, что при низких температурах ( $T = 773$  К) протекания процесса данный катализатор более селективно превращает исходную смесь углеводородов и метанола в алкены ( $S_{Alk} = 28$  мас.%), чем исходный цеолит, однако менее селективен по ароматическим углеводородам. Рост температуры с 773 до 873 К приводит на галлоалюмосиликате к увеличению протекания нежелательных побочных реакций: селективность образования метана и водорода (36.8 и 5.5 мас.%, соответственно,  $T = 873$  К). В продуктах при  $T = 873$  К уменьшается содержание в катализате БТК-фракции.

Суммируя рассмотренные каталитические данные, можно выделить следующие особенности Ga-содержащих пентасилов в реакции совместного превращения пропан-бутана с метанолом.

Весьма существенно, что активность и селективность Ga-пентасилов зависят от способа введения галлия. Сравнительные характеристики по селективности алкенов и аренов на галлийсодержащих цеолитных катализаторах, представленные на рис. 18.4, свидетельствуют о том, что цеолит, модифицированный механическим смешением с  $Ga_2O_3$  более селективно превращает смесь пропан-бутана и метанола одновременно в алкены ( $S_{Alk} = 38$  мас.%) и арены ( $S_{Ar} = 34$  мас.%) по сравнению с другими образцами, чему способствует наибольшее соотношение концентрации L- и B-центров (L/B), равное 3.1, и доступность этих центров для молекул реагентов, большая адсорбционная способность.

В связи с вышеизложенным возможны следующие выводы:

1. Выявлено влияние структурных, адсорбционных, кислотных характеристик сульфокатионитов на их активность и селективность по метил-трет-бутиловому эфиру в процессе конверсии метанола и изобутена. Установлено, что наибольшую

активность и селективность по МТБЭ в изучаемом процессе проявляют образцы с наиболее крупными мезопорами и наибольшей концентрацией сильных кислотных ( $H_0 = 2.8$ ) центров: КУ-23-10/60, КУ-23-16/60.

2. На основании сопоставления адсорбционных, кислотных и каталитических характеристик сульфокатионитов предложена схема механизма реакции синтеза метил-трет-бутилового эфира на их поверхности, согласно которому образование МТБЭ происходит в результате взаимодействия изобутена с метанолом, находящимся на поверхности сульфокатионита в слабосвязанной ассоциативной форме.

3. Показана перспективность использования широкопористых цеолитов (H/Beta), позволяющих расширить температурный интервал взаимодействия метанола и изобутена в синтезе метил-трет-бутилового эфира, по сравнению с сульфокатионитами. При низких температурах реакции механизм взаимодействия метанола и изобутена на цеолитах аналогичен механизму, предложенному для сульфокатионитов. При высоких температурах реакции происходит смещение направления конверсии в сторону образования ДМЭ углеводороды.

4. Впервые установлено преимущество процесса совместной конверсии метанола и пропан-бутана, по сравнению с их индивидуальным превращением: введение метанола в пропан - бутановую смесь позволяет снизить температуру процесса конверсии алканов  $C_3-C_4$  и повысить селективность процесса по алкенам и аренам.

5. Метод оценки неоднородности адсорбционных центров позволил выявить, что независимо от способа модифицирования на поверхности цеолита происходит: 1) частичное встраивание галлия в решетку цеолита с образованием мостиковых групп Si-OH-Ga; 2) образование фазы оксида галлия, локализованной на внешней поверхности цеолита; 3) частичная локализация галлия вблизи В-центров с образованием сложного активного центра, химизм образования которого показан впервые.

6. Показано, что наибольшую селективность в образовании алкенов и аренов проявляет образец, приготовленный методом механического смешения, в результате которого достигается разрыхление вторичной пористой структуры, увеличение размера микропор и максимальное соотношение L/V центров.

## Список используемых источников

1. Л.М. Коваль, Е.В. Шеверденкин, О.Г. Шеверденкина, С.С. Сафронова. Адсорбция метанола на сульфокатионитах // Материалы V всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых по вопросам адсорбции и адсорбционной хроматографии. "Современные теоретические модели адсорбции в пористых средах". - Москва, 1999. – С.144
2. Л.М. Коваль, А.М. Бажина, С.С. Сафронова, О.Г. Шеверденкина, В.В. Болотов. Особенности адсорбции метанола на сульфокатионитных смолах типа КУ-23 // Материалы VI Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых по теоретическим вопросам адсорбции и адсорбционной хроматографии "Актуальные проблемы теории адсорбции и синтеза адсорбентов". - Москва, 2000. - С.174-175.
3. Л.М. Коваль, А.М. Бажина, С.С. Сафронова, С.А. Перевезенцев. Взаимосвязь физико-химических свойств полимерных ионообменников типа КУ-23 и их каталитическая активность в процессе синтеза метил- трет-бутилового эфира // Материалы 4-ой Международной конференции по химии нефти и газа. - Томск, 2000. - С.354-357.
4. Л.М. Коваль, А.М. Бажина, С.С. Сафронова, В.В. Болотов, В.В. Косухин. Процесс получения метил-трет-бутилового эфира на полимерных и цеолитных катализаторах // Материалы региональной научно-практической конференции "Полифункциональные химические материалы и технологии". - Томск, 2000. - С.74-75.
5. Л.М. Коваль, А.М. Бажина, С.С. Сафронова, С.А. Перевезенцев, В.В. Косухин, В.И. Ерофеев, Ю.В. Рябов. Каталитическая активность полимерных и цеолитсодержащих катализаторов в процессе получения метил-трет-бутилового эфира // Журнал прикладной химии. - 2001. - Т.74. - Вып.1. - С.69-71.
6. А.М. Бажина, Л.М. Коваль, С.С. Сафронова, В.В. Косухин. Каталитический синтез топливных присадок на основе изобутилена // Материалы Российской конференции "Актуальные проблемы нефтехимии". - Москва, 2001. - С.256.
7. Л.М. Коваль, Т.С. Минакова, А.М. Бажина, С.С. Сафронова. Физико-химические свойства сульфокатионитов КУ-23 и их каталитическая активность

в процессе синтеза метил-трет-бутилового эфира // Журнал физической химии. - 2001. - Т.75. - № 9. - С.1569-1572.

8. Л.М. Коваль, Т.С. Минакова, Е.Б. Чернов, С.С. Сафронова. Особенности адсорбции метанола на сульфокатионитных и цеолитных катализаторах // Известия Вузов. Химия и химическая технология. – 2004. - Т.46. - Вып.6. – С.148-152.

9. С.С. Сафронова, А.М. Искандаров, С.А. Перевезенцев, В.В. Болотов, В.В. Козлов. Совместная конверсия метанола и низших алканов C3-C4 на цеолитсодержащих катализаторах // Материалы Третьей региональной молодежной конференции “Получение и свойства новых неорганических веществ и материалов, диагностика, технологический менеджмент”. - Томск, 2002. - С.90-91.

10. Л.М. Коваль, Е.Б. Чернов, Т.С. Минакова, С.С. Сафронова, В.В. Козлов Адсорбционно-структурные свойства сульфокатионитов и модифицированных цеолитов // Материалы VII Всероссийского симпозиума “Актуальные проблемы теории адсорбции, модифицирования поверхности и разделения веществ”. – Москва, 2002. - С.62.

11. В.И. Ерофеев, Л.М. Коваль, А.С. Трофимова, Л.В. Адяева, С.С. Сафронова, Л.Б. Шабалина, В.В. Красовский. Альтернативные процессы получения олефинов, аренов и моторных топлив из легкого углеводородного сырья // Материалы конференции Второй межрегиональной специализированной выставки-ярмарки Газификация- 2002. – Томск, 2002. - С.108-109.

12. М.Н. Потуданская, С.С. Сафронова. Изучение адсорбционных свойств цеолитсодержащих катализаторов с использованием методов компьютерной оптимизации // Материалы XLI Международной научной студенческой конференции “Студент и научно-технический прогресс”, Новосибирск, 2003. - С.64-65.

13. В.В. Косухин, С.С. Сафронова, Р.А. Трегубкин Влияние модифицирующей добавки на кислотные свойства цеолитов. // Материалы Российской молодежной научно-практической конференции “Получение и свойства веществ и полифункциональных материалов, диагностика, технологический менеджмент”, Томск, 2003. - С.92-93.

14. Л.М. Коваль, С.С. Сафронова, Е.Б. Чернов, В.В. Болотов, Н.В. Жукова. Сопряженный процесс конверсии метанола и низших алканов С3-С4 на цеолитсодержащих катализаторах // Журнал прикладной химии. – 2003. - Т.76. - Вып.9. - С.1500-1504
15. S.S. Safronova, L.M. Koval Physicochemical properties of modified zeolite-containing catalysts and their catalytic activity in the process of coupled conversion of methanol and low molecular alkanes // Proceedings XVI International Conference on Chemical reactors «Chemreactor-16». - Berlin, Germany, 2003. – P.410-411.
16. S. Safronova, L.M. Koval. Liquid Phase Synthesis of MTBE from Methanol and Isbutene over Acid Zeolites and sulfonated ion-exchange resins KU-23 // The Second International Conference «Highly-Organized catalytic systems». Proceedings. - Moscow, Russia, 2004. - P.105.
17. Е.Б. Чернов, С.С. Сафронова, Л.М. Коваль Математическое описание изотерм адсорбции на цеолитах // Журнал физической химии. – 2004. - № 9. - С.1725-1726.
18. Л.Н. Восмерикова, А.В. Восмерилов, Л.Л. Коробицына, Л.М. Величина, С.С. Сафронова, Л.М. Коваль, Я.Е. Барбашина. Влияние силикатного модуля на свойства кристаллических галлоалюмосиликатов. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2004. - № 5. - С.36-41.
19. С.С. Сафронова, Л.М. Коваль, Е.Б. Чернов, В.В. Болотов. Физико-химические свойства модифицированных цеолитных катализаторов и их каталитическая активность в процессе совместной конверсии метанола и алканов С3-С4 // Журнал физической химии. – 2005. - № 1. - С.1-6.
20. Л.М. Коваль, В.В. Болотов, Н.В. Жукова, С.С. Сафронова, Р.А. Трегубкин. Изучение процесса конверсии метанола и алканов на цеолитсодержащих катализаторах, модифицированных d-металлами // Журнал прикладной химии. - Т.78. - Вып.5. – 2005. - С.783-786.
21. Л.М. Коваль, В.В. Болотов, С.С. Сафронова, Н.В. Жукова. Адсорбционные и кислотные свойства цеолитов, модифицированных различными способами // Материалы II Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии». - Уфа, 2005. - С.146.

## 19. Технология очистки лёгкого углеводородного сырья от примесей метанола<sup>9</sup>

При переработке смеси газовых конденсатов Уренгойского и Ямбургского месторождений и Уренгойской нефти на Сургутском заводе стабилизации конденсата (СЗСК) существует проблема более глубокой очистки широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ) от примесей метанола (ингибитора гидратообразования). Это связано с тем, что в результате техногенного воздействия на газовый конденсат наряду с углеводородным сырьем в технологические потоки предприятия попадает метанол и вода. Существующая на заводе технология подготовки газового конденсата к переработке не обеспечивает необходимую глубину очистки от метанола и воды. Это, в свою очередь, приводит к повышенному содержанию метанола в потоках легких углеводородов при фракционировании ШФЛУ. Например, во фракции пропана содержание метанола составляет минимум 1,2% об., что существенно превышает допустимую концентрацию метанола по России по ГОСТ 20448-90 и на экспорт по ГОСТ 21443-75 и ГОСТ Р 51104-97. В результате этого существенно снижается эффективность производства этого продукта, сужается рынок сбыта. В связи с изложенным, разработка экономически и экологически приемлемой технологии очистки легкого углеводородного сырья от примесей метанола представляется, несомненно, актуальной.

Целью технологии является разработка эффективной технологии извлечения метанола из технологических потоков газоразделения. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- разработать устойчивую модель фазового равновесия в системе «вода – метанол – легкие углеводороды» и математическое описание процесса газоразделения, адекватно отражающего поведение рассматриваемой системы, а также позволяющей рассчитать составы и характеристики технологических

---

<sup>9</sup> Бабичевская, А.М. Технология очистки легкого углеводородного сырья от примеси метанола: Автореф. дис. к-та тех наук. – К., 2010. – 17 с.; <http://www.findpatent.ru/patent/228/2289608.html>



потоков при различных параметрах процесса газоразделения.

- создать базу данных в объеме и качестве, для разработки адекватной статистически достоверной технологической модели,

- исследовать состав сырья и продуктовых потоков газофракционирующей установки (ГФУ) на содержание метанола.

Установлены пределы изменения концентраций содержания метанола и воды в углеводородном сырье в течение длительного времени. Эти данные использованы при разработке модели фазового равновесия в системе «вода – метанол – легкие углеводороды». Выявлено образование стабильных азеотропных связей в системе «вода – метанол – легкие углеводороды». Установлено, что в результате образования азеотропов при фракционировании широкой фракции легких углеводородов, содержащийся в сырье метанол концентрируется не в соответствии с его температурой кипения, а в пропановой фракции. На основе полученных новых данных, используя разработанную математическую модель, обоснован наиболее рациональный вариант удаления метанола из технологических потоков завода с применением современных конструкций статических смесителей и коалесцирующих насадок в отстойных емкостях. Определены оптимальные параметры процесса экстракции.

**Практическая значимость технологии.** 1. Внедрение разработанной технологии извлечения метанола из ШФЛУ при незначительных капитальных вложениях позволит существенно снизить содержание метанола и свободной воды в товарной продукции (пропановой и бутановой фракциях) и повысить их качество до ГОСТ 20448-90. Эффективность выбранных технических решений подтверждены промышленными испытаниями.

2. Основываясь на большом объеме экспериментальных данных, был получен массив параметров бинарного взаимодействия для системы «вода – метанол - легкие углеводороды». Разработанная математическая модель достаточно точно описывает поведение реальной системы.

3. При использовании разработок появляется возможность получить дополнительные объемы возвратного метанола на установке регенерации

метанола (УРМ), что позволяет получить дополнительную готовую продукцию – метанол товарный, необходимый и дорогостоящий компонент, используемый в процессе добычи углеводородного сырья.

4. Благодаря коалесцирующей насадке при отстое, наличие свободной воды в технологических потоках исключается, не происходит образование гидратных отложений в холодное время года, что являлось проблемой в ранее предложенных вариантах извлечения метанола.

5. Ожидаемый экономический эффект составил более 708 млн. рублей.

В работе прослежена схема переработки газового конденсата, проведен анализ причин появления водометанольной смеси (ВМС) в промежуточных и товарных продуктах переработки НГКС, начиная с газовых месторождений и заканчивая газодиффузионной установкой СЗСК. Исследованы процессы извлечения метанола. Предложена технология извлечения метанола из технологических потоков предприятия. Представлены результаты комплексного исследования составов и физико-химические свойства сырья СЗСК деэтанализированной смеси газовых конденсатов. По результатам анализа литературных данных определены направления исследования.

В данном проекте представлена надежная модель фазового равновесия в системе «вода – метанол – легкие углеводороды» при разделении НГКС и математическое описание процесса газоразделения на СЗСК, разработанные методом математического моделирования с использованием современных программ. Представлены результаты обследования моделируемого технологического объекта с целью получения исходных данных в объеме и качестве, необходимом для создания адекватной технологической модели. Выведены параметры бинарного взаимодействия для учета неидеальности системы из-за присутствия полярных компонентов – метанола и воды.

Основной задачей, стоящей перед нефтегазоперерабатывающей промышленностью, является переход на европейское качество российских нефтепродуктов путем введения в стране европейских требований к экологическим параметрам.

С введением технического регламента в России также возросли требования к экологической безопасности выпускаемых нефтепродуктов. Таким образом, в современных условиях для любого нефтегазоперерабатывающего предприятия для оперативного управления процессами переработки первоочередной задачей ставится повышение эффективности технологий переработки и более глубокое исследование углеводородного сырья. Сырьем СЗСК является нефтегазоконденсатная смесь, поступающая с месторождений севера Тюменской области. На основе углубленных исследований НГКС выявлено присутствие воды (0,6 – 0,7 % масс.) и метанола (0,5 – 1,8 % масс.), вследствие чего, наряду с углеводородным сырьем на переработку поступает водометанольная смесь (ВМС), что негативно сказывается на качестве легких углеводородов при фракционировании ШФЛУ. Наличие метанола в сырье СЗСК объясняется применением метанола в качестве ингибитора гидратообразования в процессах добычи и промышленной подготовки продукции газоконденсатных скважин. В процессе промышленной подготовки существенная доля метанола растворяется в углеводородном конденсате. Растворимость метанола резко возрастает по мере снижения воды и достигает полного растворения в «абсолютно сухих» углеводородах. Причиной появления метанола и свободной воды в газовом конденсате являются фазовые превращения в сложной гетероазеотропной смеси вода - метанол - углеводородная фаза, которые происходят в результате изменений температурных условий и соотношений между количественным содержанием компонентов в смеси, происходящими в ходе транспортировки и переработки. Технология промышленной подготовки газовых конденсатов и нефти не обеспечивает полное отделение пластовой воды и метанола. По результатам исследований за исследуемый период содержание метанола, определенным методом газовой хроматографии отличаются от расчетных по плотности (0,4-1,0%мас.), что дает погрешность при дальнейшей оптимизации процессов переработки для получения качественных товарных продуктов. Получены новые сведения о компонентно-фракционном составе НГКС по комплексному методу исследования, что позволяет более точно спрогнозировать оптимальные технологические режимы установок для максимально эффективного использования сырья.

Детальный анализ распределения ВМС в продуктах переработки газового конденсата позволил определить оптимальное место в технологической схеме для организации процесса извлечения метанольной воды - газофракционирующая установка (БИИ и УПП) с использованием уже имеющегося емкостного оборудования. Такое решение позволяет устранить негативные последствия присутствия метанола и свободной воды в углеводородной фазе с минимальными затратами средств, поскольку обработке будет подвергаться относительно небольшой поток углеводородной фазы.

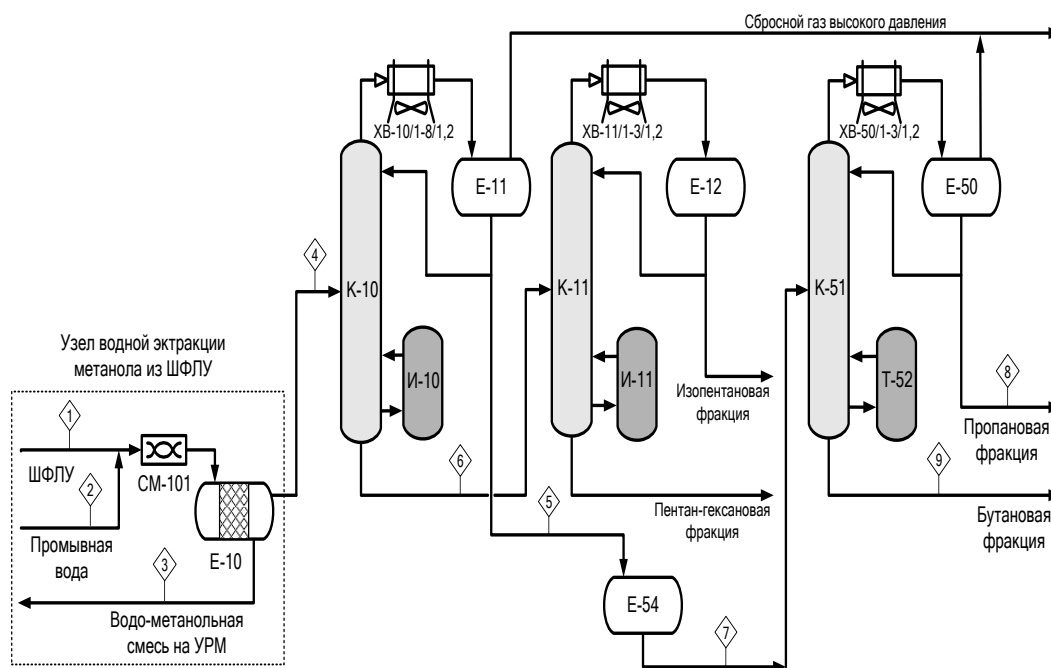


Рисунок 19.1 - Принципиальная технологическая схема БИИ и УПП Сургутского ЗСК с предлагаемой реконструкцией

Исходя из условий стабилизации, часть поступающей на завод метанольной воды попадает в ШФЛУ. При этом нежелательным следствием присутствия метанольной воды в ШФЛУ является ухудшение качества товарной продукции, производимой на установке БИИ и УПП. Метанол концентрируется преимущественно в пропановой фракции, что объясняется образованием азеотропных растворов, в результате этого пропановая фракция отличается повышенным содержанием метанола, что ограничивает спрос на данную продукцию по России и практически исключает ее экспорт.

Кроме того, присутствие метанольной воды в ШФЛУ негативно сказывается на работе технологического оборудования. Так, при низких температурах окружающей среды, отмечаемых в зимний период времени, происходит замерзание импульсных линий КИП и А. Снижение надежности работы приборов КИП и А оказывает негативное влияние на стабильность технологического режима всей установки.

Для выбора метода извлечения метанольной воды был проведен анализ современных методов разделения. Специфика разделяемой смеси ШФЛУ - метанольная вода, наличие азетропных связей, взрывопожароопасность, невозможность применения деэмульгаторов из-за недопустимости их присутствия в продуктах переработки ШФЛУ, отсутствие свободного места на рабочих площадках для размещения дополнительного оборудования делают неприменимыми в данных условиях физико-химические и электрические методы. В сущности, сама технология извлечения метанола не нова. Данным вопросом активно занимались ООО «ВНИИГАЗ» (Москва), ГУП «Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан», ООО «ВНИИУС» (Казань), ООО «НИПИгазпереработка» (Краснодар) и другие. Предлагались следующие варианты:

- впрыск воды в ректификационную колонну стабилизации для растворения в ней метанола и последующего разделения углеводородной и водной фаз в модернизированной рефлюксной емкости;

- адсорбционная очистка ШФЛУ от метанола;
- очистка сжиженных газов от растворённого метанола водной промывкой;
- осушка пропана на цеолитах;
- применение других ингибиторов гидратообразования на промыслах.

Первый вариант достаточно прост и обеспечивает требуемую глубину очистки ШФЛУ (с 0,5 до 0,03 % масс). Однако нерешенным остается вопрос отделения воды в целях предотвращения гидратообразования. Второй и третий варианты требуют строительства достаточно масштабных и дорогостоящих установок. Более того, в результате отмывки метанола без дальнейшей очистки приведет к «загидрачиванию» трубопроводов и парков.

Ограничиться осушкой сжиженного газа на цеолитах практически невозможно, поскольку из-за высокой концентрации пропана цеолиты будут очень быстро насыщаться метанолом, в результате чего цикл осушки становится крайне коротким. Во избежание этого необходимы огромные объемы адсорбента и мощная схема его регенерации, что является абсолютно не экономичным. По технологичности применения и надежности защиты от гидратообразования (а также замерзания содержащейся в добываемом сырье воды при отрицательных температурах) метанол значительно превосходит все известные ингибиторы гидратообразования, что делает его практически незаменимым реагентом, особенно для месторождений северных районов. Поэтому эти варианты недостаточно удовлетворяют завод.

На основании проведенного анализа существующих технологий и предлагаемых методов извлечения метанола, физико-химических исследований сырья и продукции, был сделан вывод о том, что наиболее оптимальным решением является экстракция метанола водой из ШФЛУ на входе на установку с последующей доочисткой воды в существующих сырьевых емкостях Е-10 (рисунок 1). Эти емкости в действующей схеме уже служат в качестве отстойников свободной метанольной воды. При этом отстаивающаяся ВМС по мере накопления дренировалась в канализационный контур. Однако опыт эксплуатации емкостей показал низкую эффективность процесса отстоя.

В основу предлагаемой нами технологии положен принцип водной экстракции. Поскольку метанол хорошо растворим в воде, а углеводороды плохо, то при смешении углеводородной фазы, содержащей метанол с промывной водой, метанол преимущественно переходит в водную фазу, которую потом можно разделить отстоем от углеводородной под действием силы тяжести из-за разницы плотностей. Очевидно, что ключевыми факторами, определяющими успешность применения данной технологии, являются эффективность процессов смешения и дальнейшего отстоя.

Одним из наиболее перспективных способов повышения эффективности очистки газа от жидкости, является процесс, основанный на коалесценции, представляющий собой физический способ снижения дисперсности газовой и жидкой фаз без применения каких-либо реагентов. В результате коалесценции метанол и ШФЛУ могут перестать существовать как дисперсные системы и полностью разделиться на две макрофазы: жидкость - углеводороды. Немаловажным фактом является отсутствие регенерации насадки фильтра. Наличие коалесцирующей насадки в отстойной емкости многократно увеличивает скорость и эффективность разделения двух жидких фаз под действием силы тяжести.

По простоте, доступности, экономичности и технологическому эффекту использование процесса коалесценции, как метода извлечения метанола из ШФЛУ, представляется одним из наиболее перспективных и эффективных способов интенсификации процесса отстаивания. Более того, чтобы достичь равновесия в системе «метанол – вода – легкие углеводороды» и добиться эффективного отстоя, необходимо обеспечить хорошее смешивание из-за образования азеотропных смесей.

Для интенсивного смешения поступающих потоков сырья Сургутского ЗСК эффективнее использовать проточный статический смеситель непрерывного действия (рисунок 3). Он существенно энергоэкономичнее обычных смесителей, так как энергия, затрачиваемая на перемешивание, зависит не от скорости движения компонентов, а от геометрических характеристик смесительных элементов. Он компактен, что важно при отсутствии рабочего пространства, а также он легко устанавливается в любом месте технологической схемы в вертикальном или горизонтальном положении, прост в обслуживании.

Моделирование фазового равновесия с целью определения равновесных концентраций метанола в системе «метанол – вода – легкие углеводороды» является сложной задачей по причине значительной неидеальности системы и образования азеотропных смесей.

Для анализа поведения неидеальной системы «вода – метанол - легкие углеводороды» с помощью системы технологического моделирования HYSYS была разработана модель фазового равновесия и математическое описание процесса газоразделения, адекватно отражающих поведение рассматриваемой системы. Для интерполяции экспериментальных данных используются модели уравнений состояния, которые учитывают температуру и давление. Из-за значительной полярности воды и метанола следует включать параметры бинарного взаимодействия.

В основу разработки положены:

- экспериментальные исследования фазового равновесия;
- разработка методов расчета фазовых равновесий и термодинамических свойств смесей и процессов с помощью системы моделирования HYSYS;
- обследование моделируемого технологического объекта разделения углеводородных жидкостей и газа БИИ и УПП.

Обследование моделируемого технологического объекта проводится с целью получения исходных данных в объеме и качестве, необходимом для создания адекватной статистически достоверной технологической модели. Целью обследований является получение достоверной и достаточно полной информации о режимах работы технологических аппаратов, компонентно-фракционных составах (КФС) и физико-химических характеристиках сырья, потоков и продуктов обследуемой установки. В течение 2006 - 2009 годов целенаправленно проводились исследования углеводородного состава и содержания метанола в сырьевых, продуктовых потоках установки ГФУ, а также поступающего газоконденсатного сырья. Обследования проводились при стабильном режиме работы установки, обеспечивающем выход на постоянные технологические параметры. Технологические параметры и расходные показатели фиксировались на момент отбора проб. Отбор проб при обследовании проводился в течение минимально возможного времени.



Цель экспериментально расчетного мониторинга заключается в проведении статистически достоверного анализа параметров и показателей технологической установки для получения адекватной статистически достоверной технологической модели. Такая модель, в отличие от полученной на базе разовых обследований, может более надежно использоваться при текущем и перспективном планировании и проектов реконструкции. В задачу экспериментально расчетного мониторинга входит получение комплекса непосредственно измеренных, полученных в результате экспериментальных исследований и рассчитанных по адаптированной модели параметров и показателей технологической установки. В данный комплекс входят: расширенный экспериментальный расчетный массив параметров и показателей, усредненных за установленные временные интервалы, наработка статистики этих параметров и показателей и их анализ с целью выявления зависимостей и закономерностей, поиска «узких мест» и т.п.

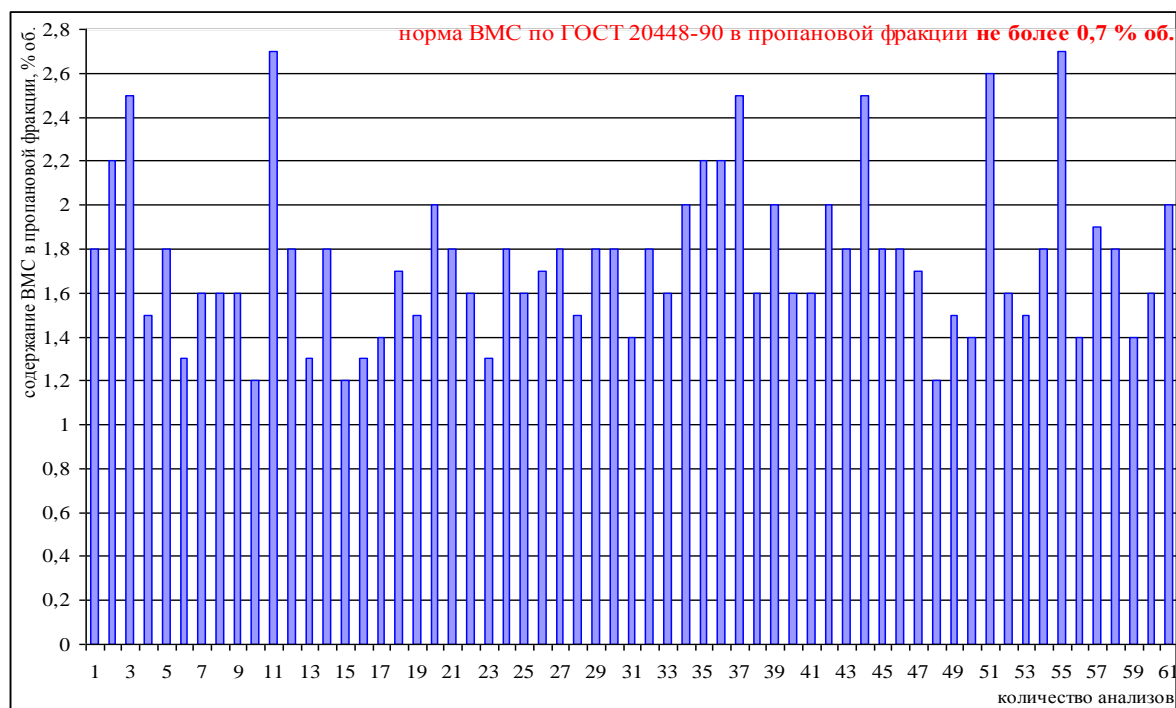


Рисунок 19.1 Объемная доля ВМС в пропановой фракции (норма не более 0,7 % об.)

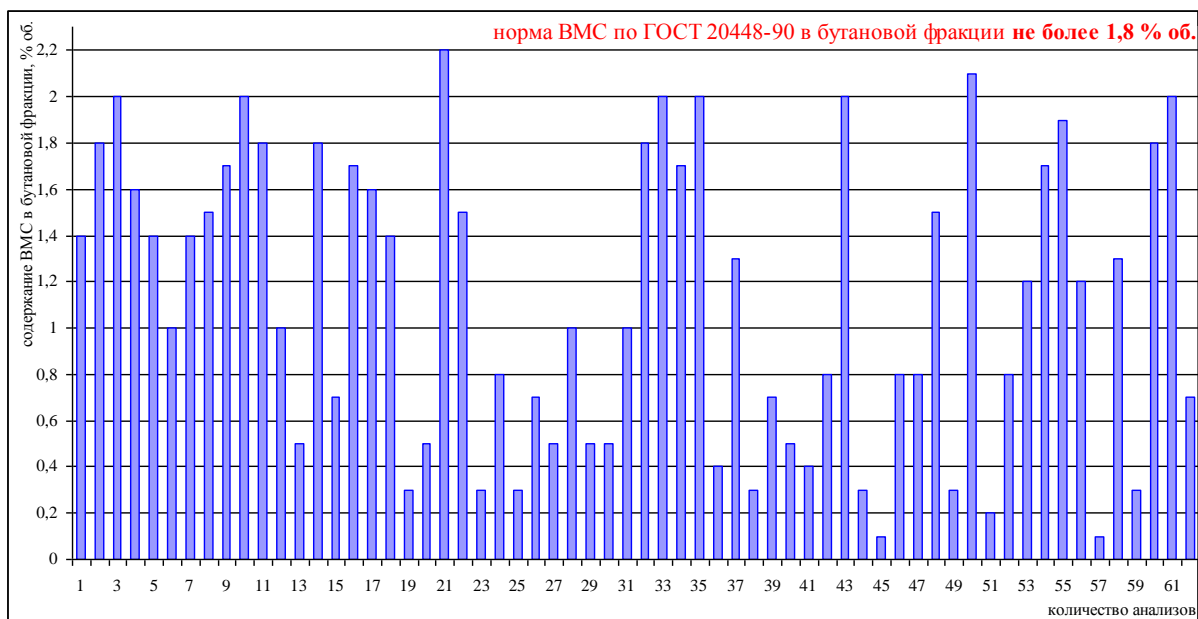


Рисунок 19.2 Объемная доля ВМС в бутановой фракции (норма не более 1,8 % об.)

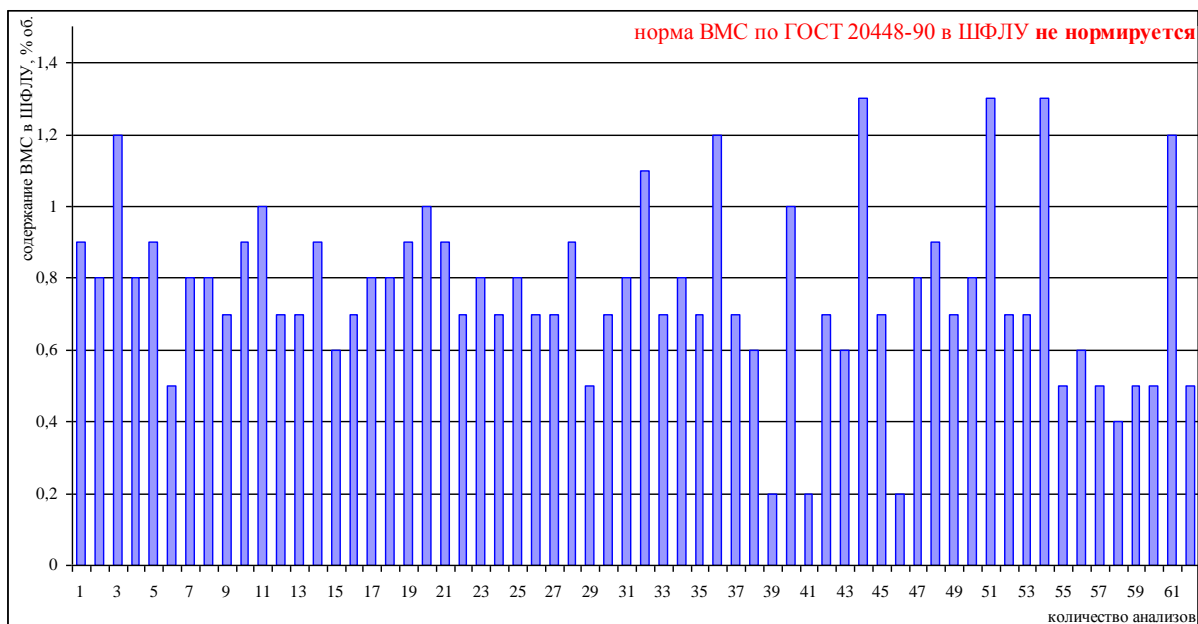


Рисунок 19.3 Объемная доля ВМС в ШФЛУ (не нормируется)

Исследования состава сырьевых и продуктовых потоках установки ГФУ (табл.19.1) свидетельствуют, что основным компонентом ВМС является метанол (84,6 – 96,2 % масс.). При этом содержание растворенной в углеводородной фазе воды составляет от 3,8 до 15,4 % масс., свободная вода отсутствует. Исследование водометанольной смеси пропановой фракции, объемная доля которого превышает требования ГОСТ 20448-90 до 3,8 раз, показали, что он на 90,4 – 96,2 % масс. состоит из метанола, а концентрация воды достигает 3,82 – 9,62 % масс.

Метанол концентрируется преимущественно в пропановой фракции. Для более наглядного вида полученных результатов показано содержание ВМС в сырье установки и полученных сжиженных газах.

Таблица 19.1 - Составы сырья и продуктовых потоков на БИИ и УПП

Параметры	ШФЛУ на входе	пропан технический	бутан технический
Состав, % масс.			
C <sub>1</sub>	0,03	0,03	0,08
C <sub>2</sub>	0,99	2,39	0,06
C <sub>3</sub>	29,15	88,95	7,04
iC <sub>4</sub>	16,91	7,49	32,76
nC <sub>4</sub>	24,30	1,15	53,57
iC <sub>5</sub>	9,47	0,00	4,91
nC <sub>5</sub>	6,04	0,00	1,54
C <sub>6</sub> и выше	0,82	0,00	0,04
Доля метанола, % мас	0,37	2,17	0,56
Свободная вода и щелочь	0	0	0
Объемная доля водометанольной смеси			
Объемная доля ВМС, %	0,49	2,40	0,75

Из рассматриваемых диаграмм можно сделать следующие выводы. В течение исследуемого периода содержание ВМС в пропане постоянно превышает допустимые нормы ГОСТ 20448-90. Минимальное содержание ВМС составило 1,2 % об. при допустимых 0,7 % об. В бутане содержание ВМС в основном не превышает требуемые нормы ГОСТ 20448 1,8 % об. Превышение нормам может быть вызвано климатическими условиями и плановым ремонтом установки. Из рисунка 6 видно, что полученные экспериментальные данные подтверждают расчетные данные содержания метанола в НГКС.

На основе собранных данных была разработана модель фазового равновесия в системе «вода – метанол – легкие углеводороды». За основу разработанной термодинамической модели мы взяли модель уравнений состояния, предложенную Пенгом и Робинсоном, основанную на уравнении состояния идеальных газов Менделеева - Клапейрона.

При небольших давлениях и относительно высоких температурах реальные газы не слишком отклоняются от законов идеальных газов. С повышением давления и понижением температуры взаимное влияние молекул газа друг на друга становится заметным и приходится вводить коррективы. Часто состояние реального газа выражают уравнением, аналогичным уравнению состояния идеального газа (для идеальных газов  $z=1$ ):  $pV = zNRT$  (19.1),

где  $z$  - поправочный коэффициент (коэффициент сжимаемости газа),  $p$ - абсолютное давление, под которым находится газ;  $T$ - абсолютная температура газа;  $V$ - объем, занимаемый газом;  $N=G/M$  - число молей газа;  $G$  - масса газа;  $M$  - молекулярный вес газа;  $R$  - универсальная газовая постоянная.

Предложенное Пенгом и Робинсоном уравнение для расчета коэффициента сжимаемости имеет вид:

$$z^3 - (1-B)z^2 + z(A - 3B^2 - 2B) - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (19.2),$$

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad (19.3), \quad B = \frac{bP}{RT} \quad (19.4), \quad a = a_c \alpha \quad (19.5),$$

$$a_c = 0,45724 \frac{R^2T_c^2}{P_c} \quad (19.6), \quad \sqrt{\alpha} = 1 + k(1 - T_r^{0,5}) \quad (19.7),$$

$$T_r = \frac{T_c}{T} \quad (19.8), \quad k = 0,37464 + 1,5422\omega - 0,26992\omega^2 \quad (19.9),$$

$$b = 0,077480 \frac{RT_c}{P_c} \quad (19.10),$$

где  $T_c$  - критическая температура;  $P_c$  - критическое давление;  $\omega$  - фактор ацентричности.

Выполнив преобразования уравнение Пенга-Робинсона можно записать в виде:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (19.11)$$

В реальных смесях различные компоненты оказывают влияние друг на друга и чем неидеальнее система, тем это влияние более существенно. Полученные нами экспериментальные данные (табл.19.2) свидетельствуют о том, что в рассматриваемом процессе метанол концентрируется

преимущественно в пропановой фракции, хотя расчеты по модели Пенга-Робинсона предсказывают, что метанол должен быть преимущественно в пентан-гексановой фракции.

Такое поведение объясняется образованием азеотропных смесей в силу значительной неидеальности системы из-за присутствия полярных компонентов – метанола и воды. Чтобы учесть это обстоятельство, необходимо преобразовать модель Пенга-Робинсона для нашего случая таким образом, чтобы она могла адекватно предсказывать поведение реальной системы.

Для учета влияния компонентов друг на друга применяется правило смешения для смесей, которое может быть записано в следующей форме:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (x_i x_j a_{ij}) \quad (19.12)$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0,5} (1 - k_{ij}) \quad (19.13)$$

$$b = \sum_{i=1}^N b_i x_i \quad (19.14)$$

где  $x_i$  - мольная доля  $i$ -го компонента в жидкой фазе;  $k_{ij}$  - параметр бинарного взаимодействия между парой компонентов  $i$  и  $j$ .

Параметр бинарного взаимодействия является ключевым параметром, отражающим взаимное влияние друг на друга пары компонентов (табл.19.2). Таким образом, путем правильного подбора параметров бинарного взаимодействия для всех пар компонентов системы можно настроить термодинамическую модель, описываемую системой уравнений (19.11) - (19.14), так, чтобы она адекватно отражала поведение реальной системы. Основываясь на большом объеме экспериментальных данных, мы получили массив параметров бинарного взаимодействия для системы «вода – метанол - легкие углеводороды» (табл.19.2).

Таблица 19.2 - Параметры бинарного взаимодействия

	метан	этан	пропан	i-бутан	n-бутан	i-пентан	n-пентан	n-гексан	метанол	вода
метан	-	-0,0002	0,0172	0,0388	0,0097	0,0339	0,0249	0,0332	-0,0350	0,4800
этан	-0,0002	-	-0,0036	-0,0046	0,0108	0,0079	0,0201	-0,0400	0,0450	0,5000
пропан	0,0172	-0,0036	-	0,0048	0,0006	0,0073	0,0159	-0,0010	0,4000	0,5000
i-бутан	0,0288	-0,0046	0,0048	-	-0,0015	0,0007	0,0008	0,0020	0,4000	0,5000
n-бутан	0,0097	0,0108	0,0006	-0,0015	-	0,0009	0,0170	-0,0070	0,1500	0,5000
i-пентан	0,0339	0,0079	0,0073	0,0008	0,0009	-	0,0004	0,0008	0,0200	0,5000
n-пентан	0,0249	0,0201	0,0159	0,0008	0,0170	0,0004	-	0,0100	0,0200	0,4800
n-гексан	0,0332	-0,0400	-0,0010	0,0020	-0,0070	0,0008	0,0100	-	0,0510	0,5000
метанол	-0,0350	0,0450	0,4000	0,4000	0,1500	0,0200	0,0200	0,0510	-	-0,1800
вода	0,4800	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	0,4800	0,5000	-0,1800	-

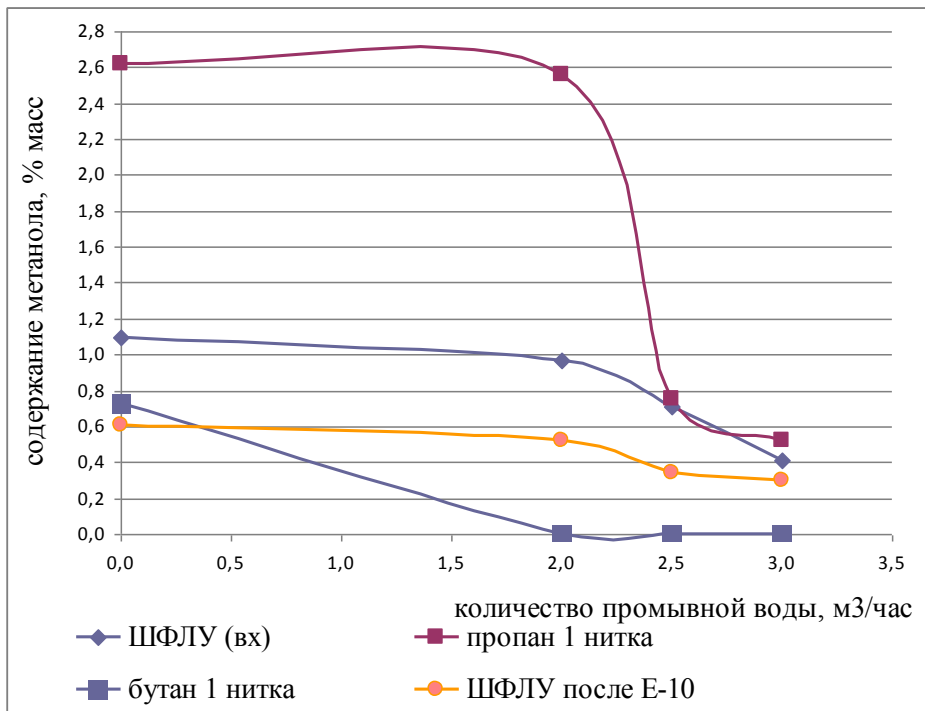
Для адаптации модели необходимы достоверные исходные данные по технологическим режимам работы объекта, составам и физико-химическим свойствам потоков. Очень важным этапом создания адекватной модели объекта являлось также обследование, в процессе которого фиксировались все режимные и расходные параметры и отбирались представительные пробы всех ключевых потоков.

Таблица 19.3 - Сравнение практических показателей и расчетных данных содержания метанола, полученных по разработанной термодинамической модели

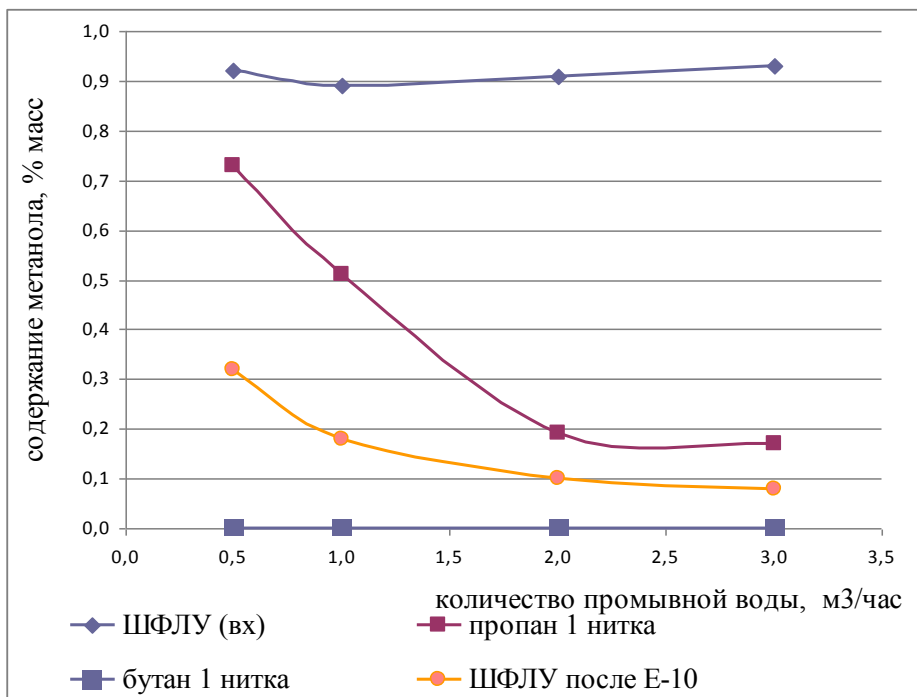
Номер образца		ШФЛУ на установку, % масс	Пропановая фракция (2 линия), % масс	Бутановая фракция (2 линия), % масс.
1	практическое	0,92	0,73	отсутствие
	расчетное	0,93	0,69	0,005
2	практическое	0,89	0,51	отсутствие
	расчетное	0,87	0,49	0,004
3	практическое	0,91	0,19	отсутствие
	расчетное	0,90	0,17	0,002
4	практическое	0,93	0,17	отсутствие
	расчетное	0,95	0,15	0,0009
5	практическое	0,67	0,74	отсутствие
	расчетное	0,66	0,71	0,005
6	практическое	0,54	1,64	отсутствие
	расчетное	0,54	1,59	0,005
7	практическое	0,09	0,20	отсутствие
	расчетное	0,09	0,25	0,0007

Тестовые расчеты показывают, что разработанная нами термодинамическая модель достаточно точно описывает поведение реальной системы и может быть использована для разработки технологии извлечения метанола из ШФЛУ (табл.19.3).

Разработанная термодинамическая модель после адаптации готова для решения практических задач путем прогнозирования технологических параметров при изменении каких-либо условий.

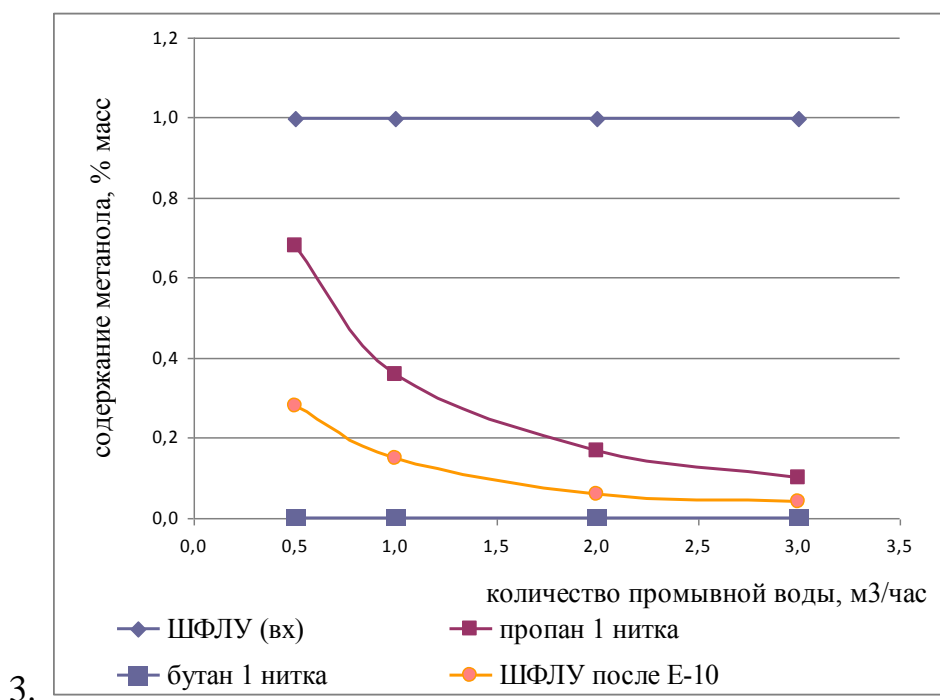


1.



2.





3.

Рисунок 19.7 - Графики зависимости остаточного содержания метанола в сырье и продуктах БИИ и УПП: 1. до реконструкции, 2. после реконструкции, 3.термодинамическая модель

В рамках исследования было проведено два опытно-промышленных испытания (ОПИ) с целью отмывки ШФЛУ от растворенного метанола водой до изменения технологии и после. На рис. 19.1 представлен график зависимости содержания метанола в зависимости от количества промывной воды, подаваемой в емкости-отстойники E-10 во время ОПИ до внедрения технологии.

Используя данные выводы, внутри сырьевого трубопровода был смонтирован проточный статический смеситель для интенсификации процесса смешения ШФЛУ и воды и коалесцирующие насадки в емкости - отстойника E-10 БИИ для интенсификации процесса отстоя водной фазы от углеводородной. Это многократно увеличивает скорость и эффективность разделения двух жидких фаз под действием силы тяжести. Результаты пробега показали, что увеличение подачи воды более 2 м<sup>3</sup>/ч очень незначительно снижает содержание остаточного метанола в пропановой фракции и не является целесообразным, поскольку увеличивает энергетические затраты на дальнейшую регенерацию метанола и водометанольной смеси на установке регенерации метанола (УРМ) в дальнейшем.

На рисунке 19.2 представлен график зависимости остаточного содержания метанола в сырье и продуктах БИИ и УПП в зависимости от количества промывной воды, подаваемой на блок водной экстракции метанола из ШФЛУ. Из представленных данных можно сделать следующие выводы:

1. Внедрение разработанной технологии при незначительных капитальных вложениях позволит существенно снизить содержание метанола и свободной воды в товарной продукции (пропановой и бутановой фракции) и повысить их качество. Получить дополнительные объемы возвратного метанола на УРМ (табл. 19.4).

Таблица 19.4 - Состав метанола технического по ТУ 2421-076-00151638-2007

Наименование показателей	Норма	Результат анализа
Плотность при 20 <sup>0</sup> С, г/см <sup>3</sup>	не более 0,9345	0,875
Содержание метанола, % масс.	не менее 40	69
Водородный показатель, РН	не менее 7,0	7,9
Содержание нефтепродуктов, % масс.	не более 1,0	0,01

2. Подача воды в ШФЛУ с блоком смешения позволила получить пропан с содержанием ВМС 0,1 - 0,70 % об., что соответствует требованиям ГОСТ 20448-90.

3. Определено оптимальное количество подаваемой воды необходимое для отмывки метанола; количество воды, при котором содержание метанола в пропане техническом уже удовлетворяет требованиям, составило 0,5 м<sup>3</sup>/час., когда как без использования блока смешения количество воды составило 2,5 м<sup>3</sup>/час.

4. Опытно-промышленные испытания подтвердили результаты технологических расчетов процесса водной экстракции метанола из ШФЛУ (рис.19.2 и 19.3).

Экономический эффект от реализации указанных мероприятий обусловлен приростом прибыли в целом по заводу от реализации продукции повышенного качества, соответствующей перспективным требованиям мирового рынка и реализации дополнительных объемов метанола.

## Список используемой литературы

1. Бабичевская, А.М. Технология очистки легкого углеводородного сырья от примеси метанола: Автореф. дис. к-та тех наук. – К., 2010. – 17 с.
2. Бабичевская (Рахимова), А.М. Сырьевая база и ее влияние на качество выпускаемых нефтепродуктов./ Дияров И.Н., Дияров И.И., Бабичевская А.М. // Нефтепереработка и нефтехимия, Москва, 2009 г., вып.4., С.41-47
3. Бабичевская (Рахимова), А.М. Разработка эффективной термодинамической модели для оптимизации работы процесса газоразделения на Сургутском ЗСК ООО «Газпром переработка» ОАО «Газпром» с возможностью получения более качественной готовой продукции. / Дияров И.Н., Дияров И.И., Бабичевская А.М. // Вестник Казанского технологического университета, Казань, 2009 г., вып. 1., С. 100-102.
4. Рахимова, А.М. Входной контроль сырья Сургутского ЗСК ООО «Сургутгазпром» / Дияров И.И., Дияров И.Н., Рахимова А.М. // В материалах VI международной конференции «Химия нефти и газа», Томск, 2006. С.65-66
5. Рахимова, А.М. Оптимизация работы процесса газоразделения на Сургутском ЗСК ООО «Сургутгазпром» ОАО «Газпром» с возможностью получения пропеллента при рассмотрении различных типов насадок. / Дияров И.И., Афанасьев И.П., Рахимова А.М. // В материалах международной конференции по химической технологии. Всероссийский симпозиум по химии и технологии экстракции, Москва, 2007. Т3. – С.293-296.
6. Рахимова, А.М. О возможности получения авиационного топлива для газотурбинных двигателей ДЖЕТ А-1 на Сургутском заводе стабилизации конденсата. / Дияров И.И., Афанасьев И.П., Рахимова А.М. // В материалах международной конференции по химической технологии. Всероссийский симпозиум по химии и технологии экстракции, Москва, 2007.- Т.3. – С.274-276.
7. Рахимова, А.М. Проблема извлечения метанола из газового конденсата при его переработке. / Дияров И.Н., Дияров И.И., Рахимова А.М. // В материалах I научно-технической конференции ООО «Газпром переработка», Сургут, 2008. С.19-25.

8. Рахимова, А.М. Совершенствование системы качества продукции Сургутского ЗСК с использованием современных информационных технологий. / Рахимова А.М., Романова Т.Н., Сидоренко О.А. // В материалах конференции Всероссийского научно-исследовательского центра сертификации и метрологии веществ «Лабораторные информационные системы и системы управления производством», Москва, 2008. С.194-199

9. Бабичевская, А.М. Оптимизация метода извлечения метанола из широкой фракции легких углеводородов на Сургутском ЗСК с целью расширения ассортимента и повышения качества продукции. / Бабичевская А.М., Бабичевский Е.В. // В материалах X международной конференции нефти и газа, Ханты-Мансийск, 2010. С.24.

## 20 Перспективы технологии получения метанола

В связи с предстоящим вступлением в ВТО и выполнением Россией условий по выравниванию цен российские экспортеры метанола могут лишиться основного преимущества — низких цен на продукцию естественных монополий, и поставки на экспорт станут менее рентабельными. Существует опасность, что внутренний рынок не сумеет поглотить объемы метанола, резко возросшие после частичного вытеснения его с внешних рынков. Таким образом, техническое перевооружение отечественных производств метанола — критический фактор их выживания.

Модернизация производственных мощностей с целью сохранения как экспорта, так и внутреннего рынка, с одновременным углублением переработки метанола на собственных промышленных площадках снизит зависимость от поставок на внешний рынок. Перспективной является комплексная переработка по схемам «метанол-уксусная кислота-винилацетат» и «метанол-КФК». Еще одним важным продуктом является меламина. Его производство стимулирует выпуск меламиновых смол, которые, в свою очередь, широко используются для получения лакокрасочной и строительной продукции, отвечающей требованиям европейских стандартов. В долгосрочном плане развитие производства метанола в России может быть признано перспективным и рентабельным только с внедрением технологий его глубокой переработки.

Комплексный подход к производству метанола, подразумевает комбинированное использование дешевого угля при высоких капитальных вложениях и дорогого газа при относительно низких капитальных вложениях.

Производство метанола в центральной или восточной части Республики Казахстан, в местах высокого спроса и доступности угольных ресурсов, был бы логичным шагом по диверсификации экономики Республики.

При этом, метанол, как топливо более экологичен, чем бензин и при соответствующей подготовке автомобилей, может полностью частично заменить бензин.

## Список литературы

1. Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г. Общая химическая технология. – М.: Высш. шк., 1990. – 520 с.
2. Мухлёнов И.П., Авербух А.Я., Кузнецов Д.А. и др. Под ред. И.П. Мухлёнова. Общая химическая технология: учебник для химико-технологических специальностей. Т.2. Важнейшие химические производства. – М.: Высш. шк., 1984. – 264 с.
3. Атрощенко В.И., Каргин С.И. Технология азотной кислоты. – М.:Химия, 1970. – 496 с.
4. Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа.-Москва 1987.
5. Российский рынок метанола в свете мировых тенденций / The Chemical Journal.-август 2005.
6. <http://rcc.ru/article/kazmunaygaz-namerevaetsya-postroit-zavod-po-proizvodstvu-metanola-v-kazahstane-23986>
7. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. – М. Академкнига, 2004 г.
8. В. М. Байрамов "Химическая кинетика и катализ: Примеры и задачи с решениями" Учеб. пособие для студ. высш. учебных заведений (Допущено Министерством образования Российской Федерации) М.: Издательский центр «Академия», 2003.
9. Ч.Сеттерфилд. "Практический курс гетерогенного катализа". - М: Мир. 1984. с.401-473.Слинько М. Г. Основы и принципы математического моделирования каталитических процессов. Новосибирск, 2004.
10. Газохимия: Учебное пособие - ("Высшее нефтегазовое образование") /Лapidус А.Л., Жагфаров Ф.Г., Голубева И.А.ЦентрЛитНефтеГаз, 2008.
11. Пахомов А.Н. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011 г.
12. Н.Н.Бобров. "Экспериментальная техника исследований каталитических свойств". - Новосибирск: Изд.НГУ. 1989. 53 с.
13. Н.Н.Бобров."Экспериментальные методы изучения свойств

катализаторов". Курсы повышения квалификации по катализаторам и каталитическим процессам. Сборник лекций. - Новосибирск, 2002, с.146-173.

14. "Промышленный катализ в лекциях"/ ред. А. С. Носков. - М. : Калвис. 2006.

Вып. №№ 1-8

15. В.С. Арутюнов "Окислительная конверсия природного газа" отв. ред. А.Л. Лapidус, М. КРАСАНД, 2011.