

УДК 661.721.4

СУЧАСНІ СПОСОБИ ОТРИМАННЯ МЕТАНОЛУ

О.С. КАСЬЯН

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

Метанол (метиловий спирт) – один із важливих за сферами використання та масштабами виробництва продукт хімічної промисловості.

Метиловий спирт застосовується дуже широко. Найбільша його кількість іде на виробництво формальдегіду, який використовується для виготовлення карбамідних, меламінових і фенолформальдегідних смол. Значні кількості СН₃ОН використовують у лакофарбовій промисловості для виготовлення розчинників при виробництві лаків. Крім того, його застосовують як добавку до рідкого палива для двигунів внутрішнього згорання. Також він є сировиною для виробництва метилтретбутилового ефіру, синтетичного каучуку, оцтової кислоти, метиламінів, пласмасс, синтетичних волокон. Його використовують у виробництвах фотоплівки, карбамідних смол, у виробництвах барвників, засобів захисту рослин, антисептичних речовин, у мікробіологічній, медичній, газонефтепереробній промисловості.

Способи отримання метилового спирту можуть бути різні: суха перегонка деревини, термічне розкладання форміатів, гідрування метилформіата, омилення метилхлориду, каталітичне неповне окислення метану.

Раніше метанол отримували сухий перегонкою деревини (Деревинний спирт). Термічний розклад (піроліз) деревини – це розкладання деревини без доступу повітря під дією високої температури. В результаті цього процесу виходять тверді, рідкі та газоподібні продукти. Тверді продукти залишаються у вигляді деревного вугілля в апараті, в якому ведеться піроліз, а рідкі і газоподібні продукти виділяються спільно у вигляді парогазової суміші. Парогазову суміш розділяють шляхом охолодження на конденсат (Жижку) і неконденсіруюча газ. Жижку переробляють на оцтову кислоту, метиловий спирт, смолу та інші продукти, а неконденсіруюча газ спалюють як паливо.

Першим з компонентів деревини, вже при температурі трохи нижче 150°C, починає розпадатися ксілан, але в основному його розпад йде при (250-260)°C з утворенням фурфуролу – C₅H₄O₂, оцтової кислоти – СН₃COOH і газів.

Оцтова кислота виходить з целюлози в кількості (2-3) %, з лігніну – близько 1 %. Основним її джерелом є ацетильні групи деревини, зміст яких більше в деревині листяних порід, тому вихід оцтової кислоти з порід листяної деревини вище, ніж з хвойної. Деревина листяних порід особливо береза і бук, краща для піролізу, так як з неї отримують понад хороший вугілля.

Метиловий спирт – утворюється в основному з метоксільних груп

метілглюкуронової кислоти, що входить до складу гемицеллюлоз. Трохи метилового спирту утворюється з лігніну.

Але цей метод повністю витіснений синтезом з оксиду вуглецю і водню, здійсненим в великих масштабах в усіх передових країнах. Із причин технічного і головним чином економічного характеру промисловий розвиток отримав метод синтезу метанолу з оксиду вуглецю і водню на гетерогенних каталізаторах.

Широкі можливості використання метанолу визначаються простотою його виробництва, різноманітністю джерел сировини (синтез – газ може бути отриманий переробкою природного газу, вугілля, важких нафтових залишків, відходів різних виробництв, в тому числі і самого мікробіологічного синтезу). Важливою обставиною є те, що в умовах його синтезу з різних сировинних сумішей виходить продукт високого ступеня чистоти.

При використанні як сировина для отримання початкового газу твердого палива (коксу і напівкоксу) останнє піддають з газифікації водяною парою. Окрім коксу, газифікації може піддаватися антрацит, сланці, буре вугілля, мазут і нафта. Процеси газифікації проводять при атмосферному або при підвищеному тиску. По технологічних принципах процеси газифікації розділяють на циклічних і безперервних. Отримання початкового газу у такий спосіб нині застаріло. Відмітимо лише, що практично при будь-якому режимі газифікації відношення $H_2:C$ в конвертованому газі менше теоретичного. Тому частина газу після очищення від домішок направляють на конверсію окисли вуглецю водяною парою.

Коксовий газ, що отримується в процесі коксування кам'яного вугілля, містить значну кількість метану до (19-25) %, У неграничних з'єднань і велика кількість різних примісей. Від деяких з них (смоли, аміак, бензол, нафталін та ін.) газ очищають на коксохімічних заводах.

Для синтезу метанолу можна застосовувати практично будь-який газ, що містить водень і оксиди вуглецю. Найбільш поширеною сировиною є природний газ. Потенційною сировиною для отримання метанолу є діоксид вуглецю.

Незалежно від методу отримання вихідного газу в ньому завжди присутні оксид вуглецю і діоксид вуглецю. Вихідний газ може бути отриманий практично з будь-якого виду сировини, що містить вуглеводні і вуглець, проте в більшості випадків склад газу необхідно коригувати. це забезпечується додатковими стадіями очищення, дозуванням окремих компонентів і чи змішуванням потоків газів, отриманих різними способами.

Зазвичай для отримання вихідного газу і його підготовки для синтезу метанолу застосовують парокисневу, парову, парову з дозуванням діоксиду вуглецю, високотемпературну і деякі інші види конверсії. Вид конверсії визначається технологічними факторами і залежить від складу природного газу.

Промисловий синтез метанолу з оксидів вуглецю і водню при низьких температурах (200-300)⁰C може бути проведений при різних тисках.

1) Синтез під тиском 9,8-15,0 МПа.

Температура процесу є одним з важливих технологічних параметрів експлуатації промислових виробництв. чим активніше каталізатор, тим при більш низькій температурі утворюється метанол з прийнятною швидкістю.

2) Синтез під тиском 19,6-29,4 МПа.

Збільшення потужності виробництв метанолу під низьким тиском ускладнюється створенням і транспортуванням великогабаритного обладнання. Підвищення тиску в системі синтезу метанолу призводить до збільшення об'ємної швидкості газу, зниження вмісту парів метанолу в газах циркуляції і деякого підвищення температури.

Вихідний газ необхідно практично повністю очищати від сполук сірки, вміст в ньому діоксиду вуглецю має забезпечувати концентрацію CO_2 в циркуляційному газі вище 4 % об.

3) Синтез під тиском 3,9-5,9 МПа.

Для виробництва метанолу при цьому інтервалі тисків використовують мідь-цинк-хром оксидний каталізатор. Такий каталізатор відомий під маркою СНМ-1. Дуже висока активність каталізатора в початковий період дозволяє працювати вже при температурі газу на вході в колону, рівній 210°C , проте з часом активність каталізатора знижується. Загальний час експлуатації каталізатора СНМ-1 становить близько 1 року. У промисловій практиці необхідно підтримувати постійну продуктивність агрегату протягом всього часу експлуатації. Це досягається зміною технологічних параметрів процесу в часі при падінні активності каталізатора, зокрема температури і змісту інертних компонентів. Таким чином, зона максимальної швидкості реакції в міру старіння каталізатора зміщується до нижчого верствам.

Таким чином найкращими умовами для синтезу метанолу є синтез під тиском 3,9-5,9 МПа.

Література

1. Технологія зв'язаного азоту : Підручник / Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, О.Я. ЛОБОЙКО, та ін.; За ред. О.Я.Лобойка. – Харків: НТУ «ХП», 2007. – 536с.
2. Технология связанного азота / Под ред. В.И. Атрощенко. – К.: Вища школа: Головне издательство, 1985. – 327 с.
3. Теоретические основы процесса синтеза метанола /А.Я. Розовский, Г.И. Лин. – М.: Химия, 1990. – 272 с.
4. Методи розрахунків у технології неорганічних виробництв / За ред. проф. О.Я. Лобойка і проф. Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКОГО. – Х.: НТУ «ХП», 2001. – 512 с.
5. Методы расчетов по технологии связанного азота / В.И. Атрощенко – К.: «Вища школа», 1978. – 311 с.