

Метанол и синтез газ

В названии главы эти два вещества упоминаются в порядке, обратном тому, в котором они затем рассматриваются, поскольку в противном случае вы явно были бы обескуражены. Как-никак, все знают, что такое метанол. Это метиловый спирт (CH_3OH), или древесный спирт, или карбинол. Но что же такое «синтез-газ»? Это название большинству незнакомо, так как в коммерческих новостях оно обычно не упоминается. Термин синтез-газ относится к разным смесям монооксида углерода (CO) и водорода (H_2), которые используются для получения не-которых нефтехимических продуктов. В XIX в. его производили пропусканием водяного пара над коксом при очень высоких температурах. В наши дни его в основном получают из природного газа (метана). Но все равно будет полезно прочитать несколько абзацев о синтез-газе — его получении и использовании в производстве других нефтехимических продуктов. Действительно, два важнейших вещества — аммиак и метанол — получают именно из синтез-газа.

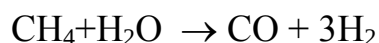
Синтез-газ

Матушка Природа не предоставила удобных источников чистых CO и H_2 . Некоторое количество того и другого содержится в природном газе, но обычно его недостаточно для оправдания расходов на их выделение. Однако эти два соединения, как вместе, так и в отдельности, могут быть легко переработаны во многие ценные продукты. Это обстоятельство послужило движущей силой для разработки нескольких процессов превращения природного газа в синтез-газ. Природный газ состоит в основном из метана (CH_4), т.е. в нем содержится углерод и водород. Другой необходимый компонент — кислород — молено получить из воздуха или воды.

Синтез-газ не следует путать с синтетическим природным газом (СПГ), который представляет собой в основном метан, полученный либо из нефтепродуктов типа нефти или пропана, либо из угля. Он используется как заменитель или аналог природного газа.

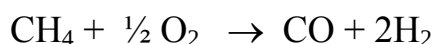
Технологическая схема производства синтез-газа

Существуют два основных метода получения синтез-газа — конверсия метана с водяным паром и парциальное (частичное) окисление. Оба метода довольно просты. Конверсия с паром состоит в пропускании метана или нефти и водяного пара над никелевым катализатором. Если сырьем является метан, химическая реакция записывается так:



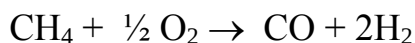
Реакция протекает за счет разрушительной силы высоких температур и давлений, и ее следует проводить в реакторах, аналогичных крекинг-печам, описанным в главе- V. Как всегда при крекинге, происходят и нежелательные побочные процессы, приводящие к образованию CO_2 и углерода. Второе особенно неприятно, так как углерод откладывается на катализаторе и дезактивирует его.

Другой метод — это парциальное (частичное) окисление метана:



Реакция протекает за счет разрушительной силы высоких температур и давлений, и ее следует проводить в реакторах, аналогичных крекинг-печам, описанным в главе- V. Как всегда при крекинге, происходят и нежелательные побочные процессы, приводящие к образованию CO_2 и углерода. Второе особенно неприятно, так как углерод откладывается на катализаторе и дезактивирует его.

Другой метод — это парциальное (частичное) окисление метана:



Как и конверсия метана с водяным паром, этот процесс протекает в жестких условиях: при высоких температурах и давлениях, но без катализатора. Окисление называется парциальным, т.е. частичным, потому что ему не дают пройти до конца (до образования CO_2) за счет ограничения количества поступающего кислорода.

Метод парциального окисления обычно используют для превращения более тяжелых видов сырья — от нефти до остаточного топлива — в тех

случаях, когда в распоряжении нет природного газа и легких углеводородов (этана, пропана и бутана).

В обоих процессах выход CO не достигает 100%. Из табл. 12.1 видно, что в качестве побочного продукта образуется CO₂ в значительных количествах.

Таблица 12.1. Состав синтез-газа (выход, %, в расчете на метановое сырье)

Процесс	H ₂	CO	CO ₂	Всего
Конверсия с паром	75	15	10	100
Парциальное окисление		50	45	5
				10
				0

растворителем. Есть и лучший способ: его можно ввести в реакцию с водяным паром и дополнительным количеством метана, что даст CO и H₂. Эта реакция также протекает при высоких температурах и давлениях и в присутствии никелевого катализатора.



Иногда эту стадию проводят в дополнение к остальным реакциям для достижения требуемого соотношения CO : H₂ (так как в этой реакции CO и H₂ образуются в ином соотношении). Например, такая дополнительная стадия требуется для производства метанола, описанного ниже.

Таким образом, синтез-газ может быть «приспособлен» к большому числу областей применения. Например, для промышленного получения альдегидов (группа RCHO) и спиртов (группа ROH) методом оксосинтеза, рассмотренным в главах XIII и XIV, требуется синтез-газ с соотношением CO: H₂ = 1:1 (которое может быть достигнуто за счет тщательного подбора

соотношения трех видов сырья — CH_4 , CO_2 и H_2O — и объемов рециркуляции).

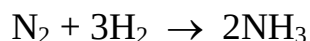
Технические аспекты

Большая часть синтез-газа остается у производителя и там же и используется. Обычно установка по производству синтез-газа бывает интегрирована в структуру завода, на котором он перерабатывается. Общепринятых стандартов для состава и свойств синтез-газа нет, поэтому при заключении сделок свойства синтез-газа обычно оговариваются в контракте.

Единственным приемлемым способом транспортировки синтез-газа является его транспортировка по трубопроводам, причем даже в случае двустороннего соглашения длина этих трубопроводов обычно не превышает двух-трех километров. Иначе капитальные затраты на сооружение трубопровода начинают влиять и на экономические показатели применения синтез-газа.

Производство аммиака

Наиболее важной областью применения синтез-газа является производство аммиака (NH_3) в процессе Габера. Смесь азота и водорода пропускают над железным катализатором (который содержит оксид алюминия в качестве промотора). Реакция проходит в очень жестких условиях — при температуре 800°F (420°C) и давлении 4000 psi (280 атм):



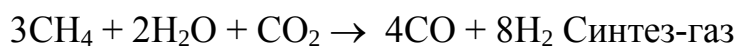
Почему для этой цели используют именно синтез-газ? И откуда берется азот? Естественно, синтез-газ является источником водорода, а воздух — источником азота. Если синтез-газ получают парциальным окислением метана, то, возможно, на заводе имеется и установка для разделения воздуха, где кислород отделяют от азота, чтобы направить в реактор для получения синтез-газа, а азот остается неиспользованным. Таким образом, он может служить сырьем для производства аммиака.

Большая часть установок по производству аммиака снабжена оборудованием для отделения СО от сырья, так как СО может отравлять катализатор. Чаше всего с этой целью СО обрабатывают водяным паром для получения CO_2 и H_2 . Диоксид углерода удаляют экстракцией, а H_2 направляют на рециркуляцию (если вам интересно — в качестве растворителей для удаления CO_2 обычно применяют этаноламин или водный раствор карбоната калия).

Метанол

Метанол часто называют *древесным спиртом*. Это связано с тем, что первым промышленным способом получения метанола была сухая перегонка свежеспиленной древесины твердых пород деревьев. При нагревании древесины без доступа воздуха до температуры свыше 500°F (260°C) она разлагается с образованием древесного угля и летучей фракции. Помимо других соединений в летучей фракции присутствует метанол. Отсюда и произошло название «древесный спирт».

С 1923 г. метанол производится в промышленности из синтез-газа; в настоящее время большую часть метанола получают именно таким методом. По нескольким причинам эти установки обычно строят вблизи установок для производства аммиака или даже объединяют с ними. Технология и оборудование аналогичны, и в производстве метанола можно использовать CO_2 , образующийся при синтезе аммиака в процессе Габера. В этом случае CO_2 вводят в реакцию с метаном и водяным паром над никелевым катализатором, приводящую к образованию дополнительного количества СО и H_2 , которые затем взаимодействуют, давая метанол.



Двойная стрелка при записи второй реакции означает, что эта реакция обратима, т.е. может идти в обоих направлениях. Ход таких реакций подчиняется определенному принципу, который изучают в курсе физической химии. Пары метанола занимают объем, равный одной трети суммарного

объема CO и H₂ при тех же условиях. Поэтому чтобы «подтолкнуть» реакцию вправо, ее проводят при повышенном давлении. В этих условиях более предпочтительным оказывается образование вещества, занимающего меньший объем, т.е. синтез-газ превращается в метанол в большей степени, чем метанол в синтез-газ.

Первый завод по переработке синтез-газа в метанол был построен в 1924 г. в Германии концерном BASF. Процесс осуществляли при очень высоком давлении (3000— 5000 psi, т.е. 200—350 атм) на медно-цинковом катализаторе. Позднее разработка новых катализаторов позволила снизить давление, что значительно уменьшило капитальные и эксплуатационные затраты. В 1950-е годы процесс проводили в основном при среднем давлении 1500— 3500 psi (100—250 атм). В настоящее время на 90% установок применяют более эффективные катализаторы на основе оксидов цинка и меди, позволяющие проводить процесс при еще более низком давлении — 500—1500 psi (35—100 атм).

Однако такой способ по-прежнему остается дорогостоящим, и это стимулирует исследования, направленные на поиск «неуловимого» катализатора, который даст возможность непосредственно превращать метан в метанол без того, чтобы сначала расщеплять молекулы метана, а затем снова собирать металлическую группу. Прорыв в этих исследованиях — а его следует ожидать в любой момент — может сразу привести к тому, что производство метанола из синтез-газа станет морально устаревшим. (В принципе, то же самое можно сказать о многих областях этой отрасли, но данный процесс представляется несколько более уязвимым, чем другие.)

Технологическая схема

Процесс переработки синтез-газа в метанол включает следующие основные стадии:

1. Конверсия природного газа с водяным паром и с добавками CO₂, в результате которой достигается соотношение CO : H₂ = 1 : 2
2. Сжатие до давления 500—1500 psi (35—100 атм).

3. Синтез в каталитическом конвертере.

4. Очистка перегонкой.

Заводская установка показана на рис. 12.1. Для защиты компрессоров на входе на установку располагается колонна отбивания воды. Это предотвращает образование капель воды в процессе сжатия, иначе компрессор быстро разрушался бы в результате коррозии.

Затем сжатый газ нагревается и проходит через реактор, заполненный сетками с катализатором. Между сетками установлены теплообменники. Реакция является экзо-термической, и при этом она чувствительна к температуре, поэтому тепло следует быстро отводить.

Эфлюент на выходе из реактора содержит лишь 5—20% метанола, так как степень превращения за один проход веществ через реактор весьма низка.

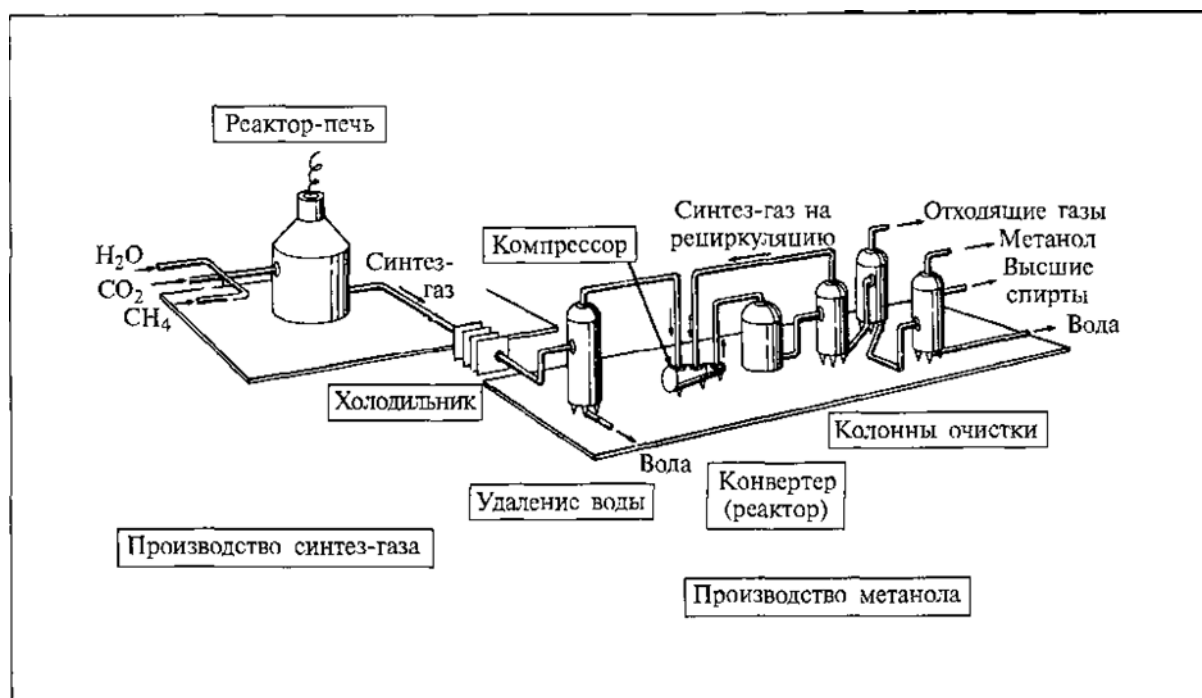


Рис. 12.1. Установка для получения синтез-газа и метанола

После охлаждения и снижения давления жидкий метанол может быть отделен; его очищают перегонкой. Непрореагировавший синтез-газ возвращается в реактор для повторного использования.

Чистота полученного метанола достигает 99%. Побочные продукты включают 1—2% диметилового эфира (CH_3OCH_3), около 0,5% высших спиртов (этиловый, пропиловый и выше) и некоторое количество воды.

Материальный баланс

Сырье	Масса, фунты
Монооксид углерода	921
Водород	132
Продукты	
Метанол	1000
Побочные продукты	53

Технические аспекты

Свойства и работа с веществом. При комнатной температуре метанол — бесцветная летучая жидкость с запахом спирта. Он смешивается с водой во всех соотношениях; горит, давая бледно-голубое пламя. Метанол очень ядовит! При употреблении внутрь даже очень малая порция, такая как 10 см³, может вызвать слепоту, а большее количество приведет к летальному исходу. Метанол также нельзя использовать в качестве спирта для растирания из-за того, что его пары токсичны.

Свойства метанола

Температура замерзания	−143,7°F (−97,6°C)
Температура кипения	148,3°F (64,6°C)
Относительная плотность	0,792 (легче воды)
Удельный вес	6,59 фунт/гал

Выпускаются товарные сорта метанола с содержанием основного вещества 95 и 97%. Метанол федеральной марки США должен содержать не менее 99,8% основного вещества и не содержать ацетона. Перевозить метанол можно в традиционных автоцистернах и железнодорожных цистернах, на кораблях и баржах, но обязательно в герметично закрытых емкостях. Необходима красная метка, соответствующая маркировке опасных грузов.

Области применения

Около 40—50% производимого метанола перерабатывается в формальдегид. И это не потому, что бальзамирование (которое обычно с ним ассоциируется) является настолько популярным делом. Просто формальдегид — это еще и сырье для получения аминокорм-альдегидных и фенолформальдегидных смол, применяемых в качестве клея для фанеры и для производства деталей в автомобильной и электротехнической промышленности (все активаторы стиральных машин раньше изготавливали из фенолформальдегидных смол); для производства гексаметиленetetрамина, из которого получают пластмассы для электронных компонентов; для синтеза пентаэритрита, применяемого в производстве эмалевых покрытий, мастики для пола и чернил; для получения бутандиола (химического полупродукта) и уксусной кислоты, широко используемой в качестве сырья и растворителя (о ней будет рассказано ниже). В текстильной промышленности формальдегид используют при производстве антипиренов, плесне-стойких материалов и долговечной несминаемой ткани.

Еще одной областью применения метанола является получение из него метилхлорида, который используется в производстве силиконовых каучуков, включая герметизирующие и уплотняющие материалы, твердеющие при комнатной температуре (они продаются в тубиках в хозяйственном магазине). Стремительно расширяется применение метанола в области, вообще не имеющей отношения к нефтехимической промышленности, а связанной с автомобильным топливом. Здесь возможны два пути: производство на основе метанола метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) — ценного компонента компаундирования бензина, а также непосредственное использование метанола как заменителя бензина — либо частично, в виде бензиноспиртовой смеси, либо полностью.

В связи с возросшим вниманием к проблемам загрязнения атмосферы, снижение выбросов токсичных веществ, содержащихся в выхлопных газах автомобилей, стало одним из важных направлений государственной

политики. Известно, что при добавлении в бензин кислородсодержащих органических соединений, таких как МТБЭ и метанол, подавляется образование озона, оксидов азота и некоторых оксидов серы. На основании испытаний бензинов с кислородсодержащими добавками в США в конце 1980-х годов были приняты местные законы, регламентирующие их содержание.

В качестве моторных топлив МТБЭ и метанол имеют разные преимущества. Метил-трет-бутиловый эфир характеризуется высоким октановым числом, что позволяет использовать его для получения отличного бензина. У метанола октановое число ниже, но его производство обходится дешевле. В настоящее время метанол, как правило, оказывается дороже бензина, и это будет продолжаться до тех пор, пока стоимость сырой нефти будет ниже 30 дол. за баррель. Кроме того, галлон метанола не эквивалентен в качестве топлива галлону бензина: энергосодержание бензина в 1,8 раза выше, чем метанола, и приблизительно таково же отношение расхода этих видов топлива на километр для одинаковых двигателей.

Кроме того, метанол используется для так называемого *денатурирования этанола*. Между синтетическим этанолом и «натуральным», который получают из зерна, нет особой разницы. По политическим соображениям, для того чтобы синтетический этиловый спирт не перепутали с «натуральным», в первый добавляют до 10% метанола. Этанол, денатурированный подобным образом, весьма «довит и при употреблении внутрь вызывает головные (юли, головокружение, рвоту, слепоту или даже кому — в зависимости от объемов выпитого»

Меньшие количества метанола используются для получения диметилтерефталата, идущего на производство полиэфирных волокон, и метилметакрилата, из которого получают пластмассу.

Резюме

Синтез-газ — это общее название смесей водорода и монооксида углерода в различных соотношениях. Исходя из этих двух, достаточно простых веществ можно получить целый набор нефтехимических продуктов. В основном синтез-газ идет на производство аммиака и метанола, а также в небольшом количестве — на производство бутилового и 2-этилгексилового спиртов.

Синтез-газ получают разложением метана (природного газа) в присутствии воды. Реакция проходит при высоких температурах и давлениях в присутствии катализатора. Соотношение H_2 и CO зависит от количества CO_2 , остающегося в потоке продуктов или рециркулирующего для превращения в смесь $CO + H_2$. Большая часть установок по производству синтез-газа располагается по соседству с заводами, где синтез-газ используется.

Метанол (CH_3OH) — простейший спирт, при комнатной температуре он представляет собой жидкость. Метанол образуется при взаимодействии CO и H_2 при высоком давлении в присутствии катализатора. Метанол сильно ядовит. Его используют в производстве формальдегида, уксусной кислоты и других химических полупродуктов, а также как сырье для получения МТБЭ — важного компонента бензина.

Упражнения

1. Для получения метанола (CH_3OH) необходимы две молекулы H_2 на каждую молекулу CO . Как можно получить CO и H_2 в приблизительно нужном соотношении с минимальными затратами веществ?
2. В чем состоит взаимосвязь между установками по производству аммиака и метанола?
3. Перечислите наиболее важные области применения метанола.