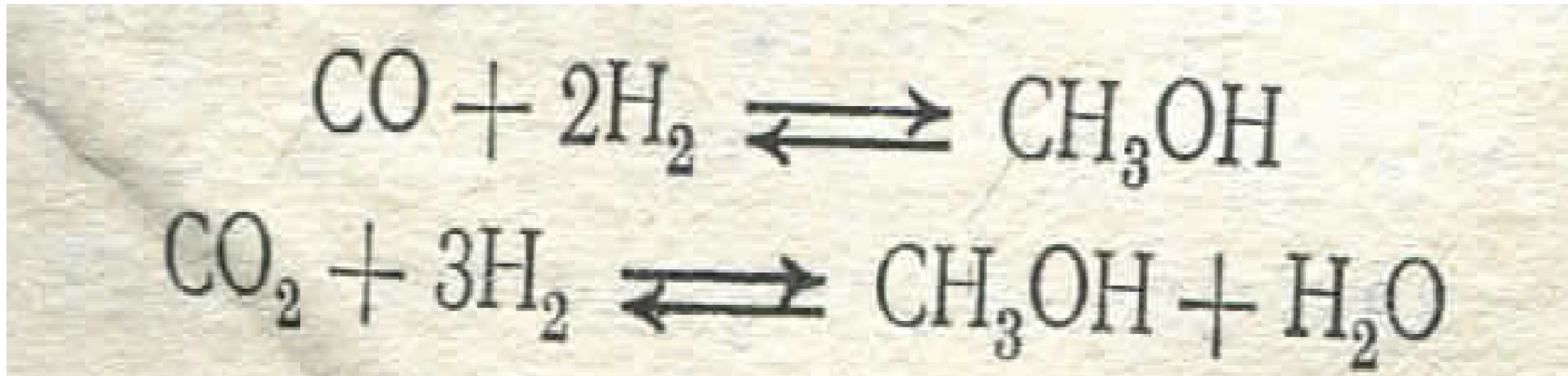


Производство метанола

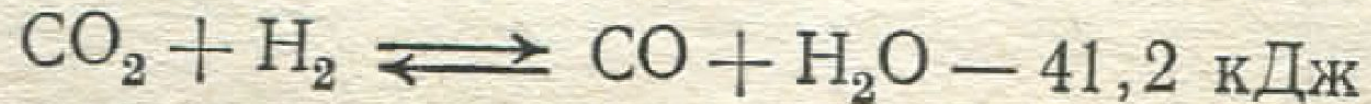
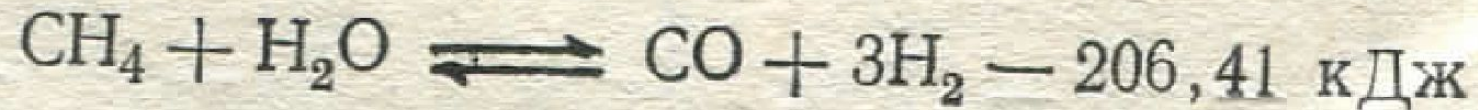
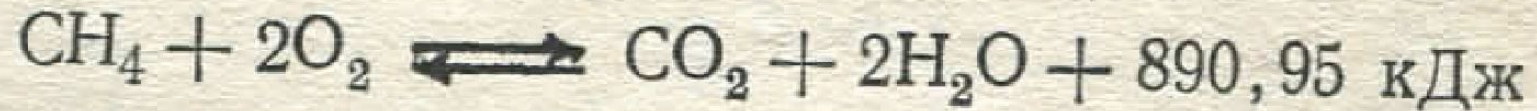
Физико-химические основы
синтеза метанола

Современные катализаторы

Суммарные реакции получения метанола



Получение исходного газа в производстве метанола

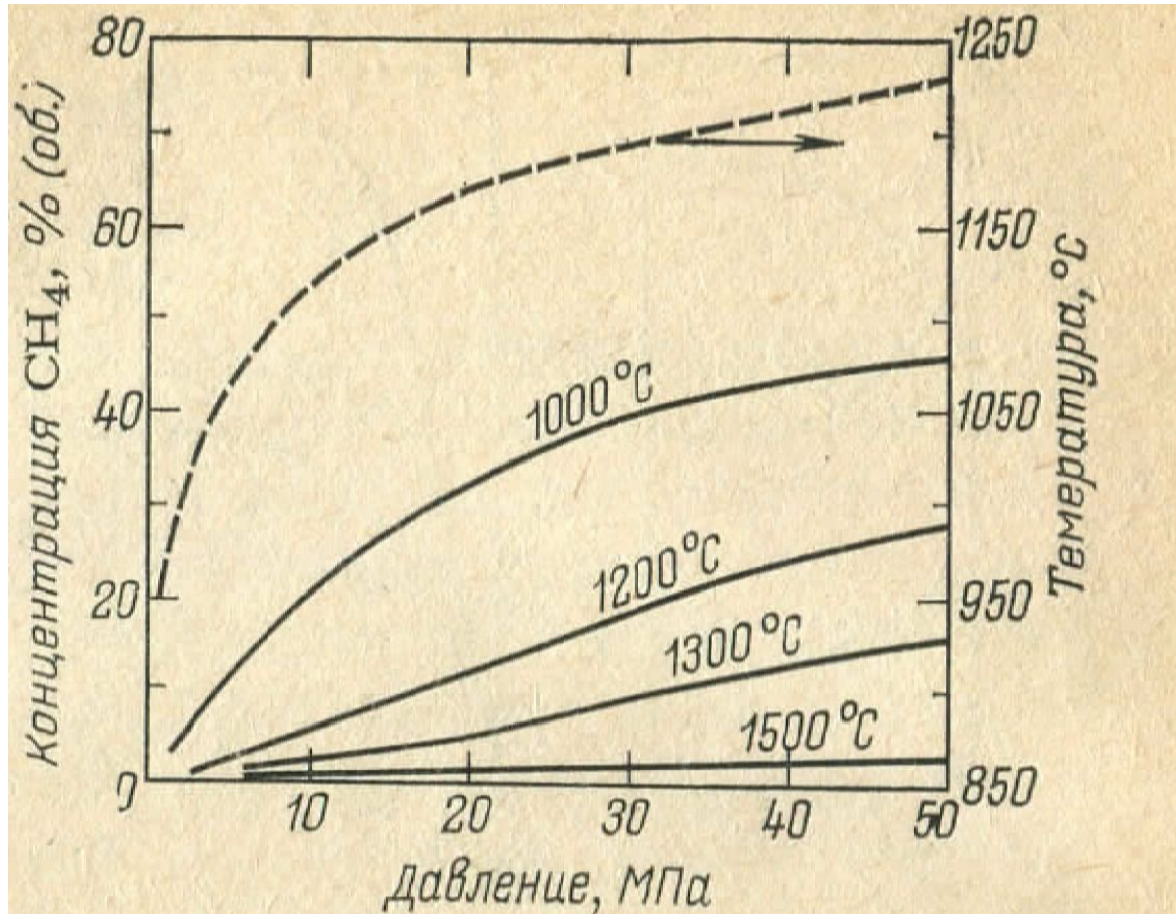


Равновесный состав газовой смеси при высокотемпературной конверсии метана

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

Давление, МПа	O ₂ : CH ₄	Температура, °С	Содержание в сухом конвертированном газе, % (об.)				H ₂ : CO	Функционал f
			CO ₂	CO	H ₂	CH ₂		
0,98	0,580	1204	0,96	33,93	64,99	0,12	1,92	1,84
	0,615	1371	1,22	34,18	64,53	0,01	1,89	1,79
1,96	0,576	1204	0,97	33,84	64,79	0,40	1,91	1,83
	0,615	1371	1,22	34,17	64,59	0,02	1,89	1,79
3,92*	0,660	1423	1,72	35,17	62,59	0,52	1,78	1,65
	0,685	1523	1,84	35,73	62,12	0,31	1,74	1,60

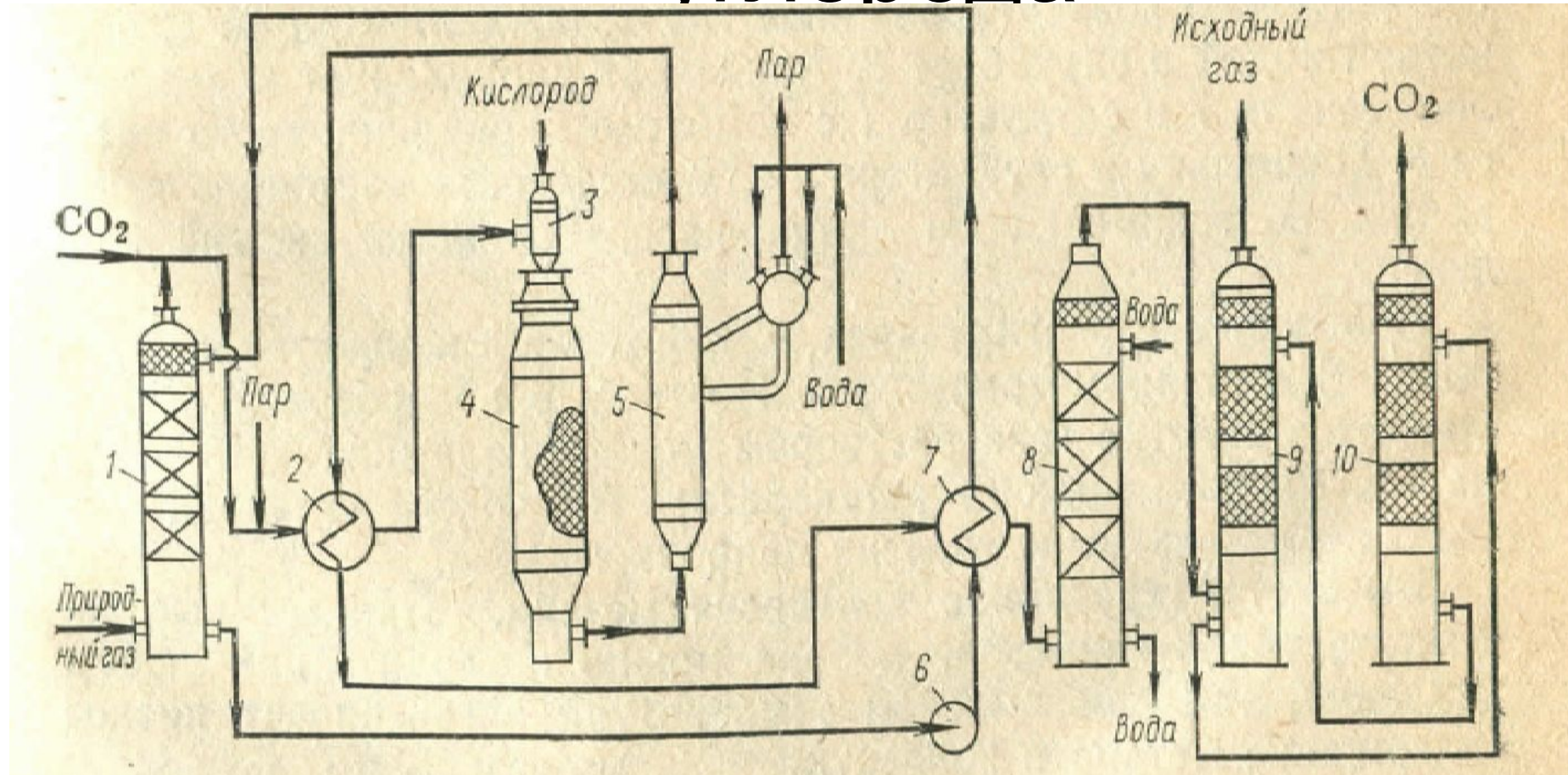
Зависимость равновесной конверсия метана от давления



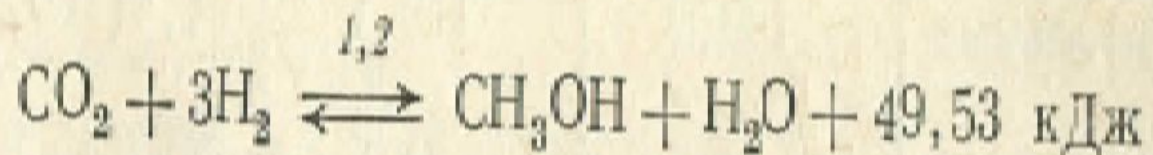
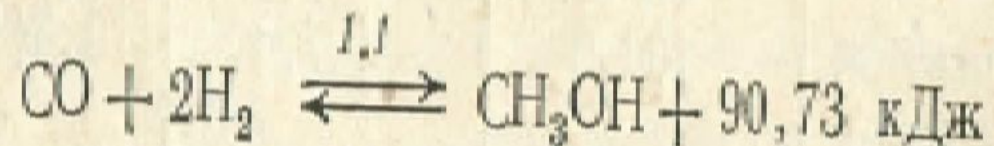
Равновесный состав газовой смеси

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

Схема парокислородной конверсии метана с дозированием диоксида углерода



Физико-химические основы синтеза метанола



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

Уравнение для расчета константы равновесия

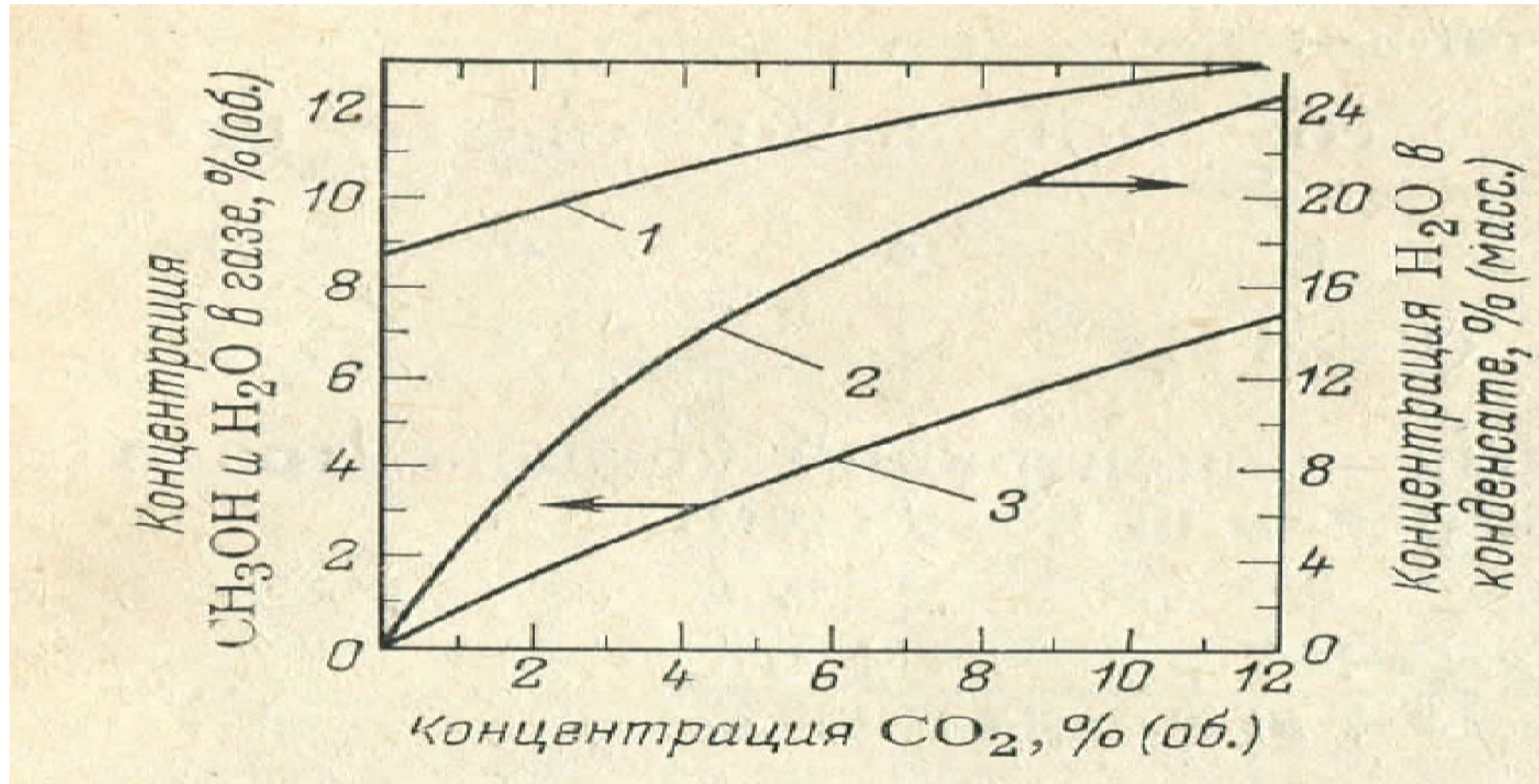
- Уравнение Фроста:

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

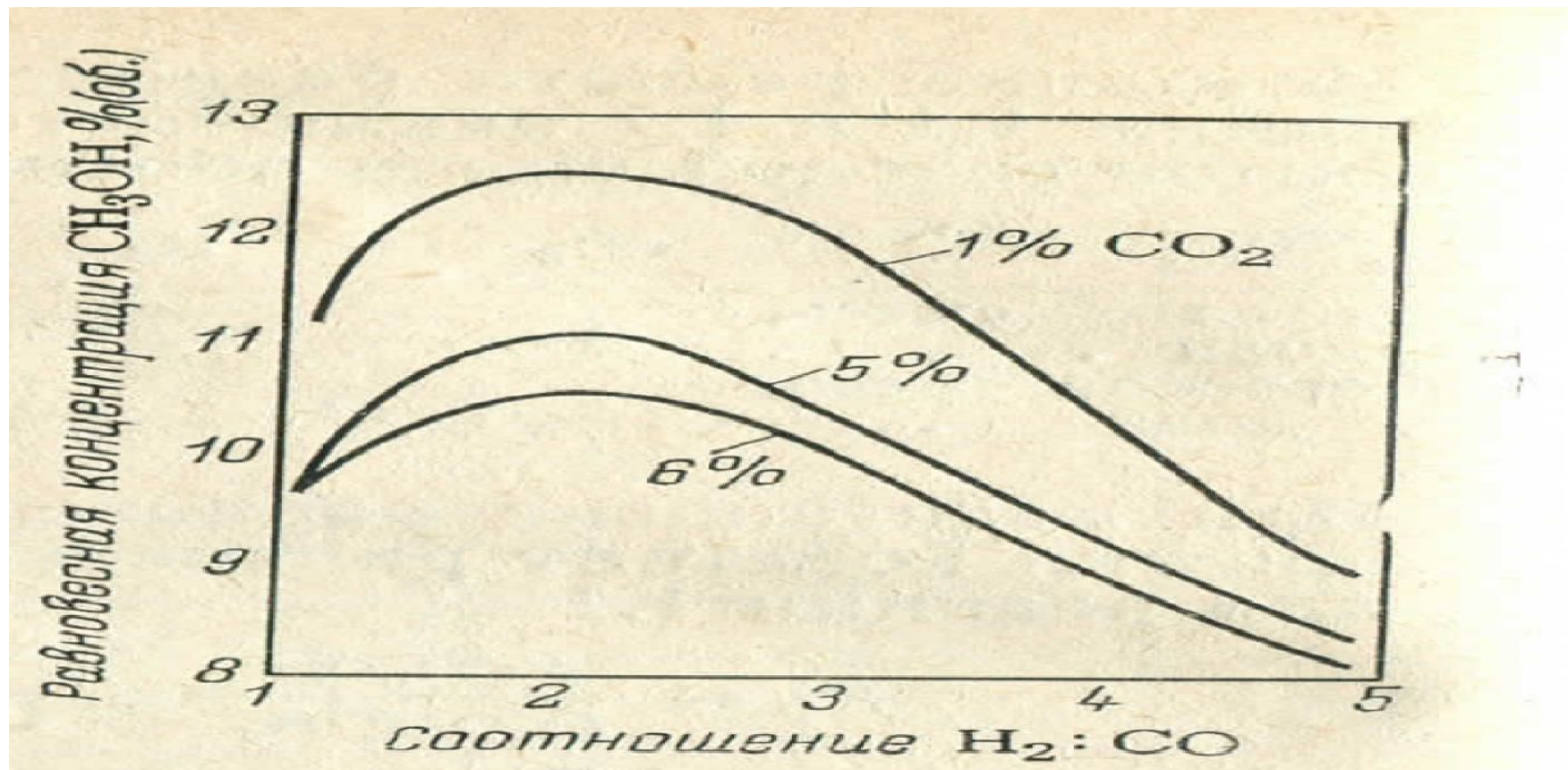
Зависимость констант равновесия от давления и температуры

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

Равновесные концентрации метанола (1) и воды (2,3)



Зависимость равновесной концентрации метанола от соотношения исходных компонентов



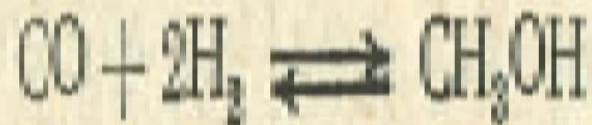
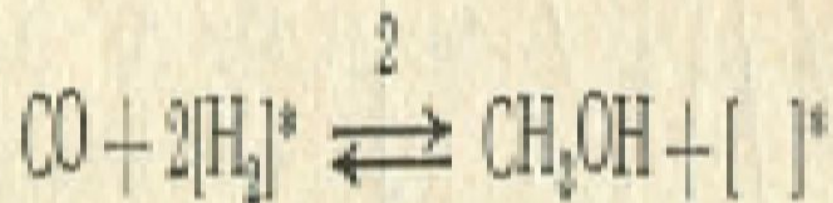
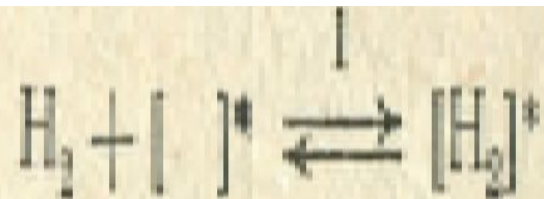
Катализаторы синтеза метанола

Состав катализатора, % (масс.)	Способ приготовления	Режим синтеза			Выход CH ₃ OH, 10 ⁴ м ³ /(м ³ ·сут.)
		t, °C	P, МПа	ω, с ⁻¹	
62,5% CuO, 25% ZnO, 7,5% Al ₂ O ₃ , 5,0% H ₂ O	Соосаждение из растворов нитратов меди и цинка и алюмината натрия	260	14,7—24,5	2,77—6,94	33,5—43,2
30—70% Cu, 15—50% Zn, 1—16% Al, 0,3—5,3% B	Прокаливание оксидов меди, цинка, алюминия и бора	240	14,7	2,77	
23,2% CuO, 46,5% ZnO, 30,2% Al ₂ O ₃	Смешение оксидов цинка, меди и алюминия в водной суспензии	400	13,7	5,55	76,7
60,1% CuO, 22,2% ZnO, 7,9% Al ₂ O ₃ , 0,03% Na ₂ O	Нанесение соединений меди на носитель шпинельной структуры, состоящей из оксидов цинка, магния, марганца, алюминия, хрома	250	4,9	11,11	87,4
Оксиды меди, цинка и лантана	Соосаждение из растворов солей меди, цинка и лантана				
Cu : Zn = (0,1—20) : 1, 1—25% редкоземельных элементов	Соосаждение из растворов нитратов карбонатами натрия или алюминия, сушка, прокаливание при 300 °C	270	5,15	2,86	24,0

Катализаторы синтеза метанола

$\text{CuO} : \text{ZnO} = (1:1) - (10:1)$, 15—25% Ag_2O	Соосаждение из растворов нитратов карбонатом натрия, сушка при 85—90 °С и прокаливание при 250—300 °С	275	5,17	2,66	14,4
Катализатор на основе соединений хрома и цинка	Смешение кристаллогидратов нитратов солей хрома и цинка в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ или NH_4HCO_3	350	19,6	11,11	35,9—60,0
Цинк-хромовый с нанесением до 10% оксида меди	Пропитка цинк-хромовой массы растворами медьсодержащих солей, сушка, прокаливание	300—380	24,5	11,11	168—192
$\text{Cu} : \text{Zn} : \text{Cr} = (10 : 90 : 5) - (70 : 2 : 70)$	Смешение в присутствии триоксида хрома и соединений меди и цинка				
50% CuO , 25,4% ZnO , 12% CrO_3 , 1,8% MnO , 2,1% MgO , 4,8% Al_2O_3	«Мокрое» смешение карбоната меди и оксидов металлов	280	14,7	5,55	91,2

Механизм синтеза метанола



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

Схема синтеза метанола под давлением

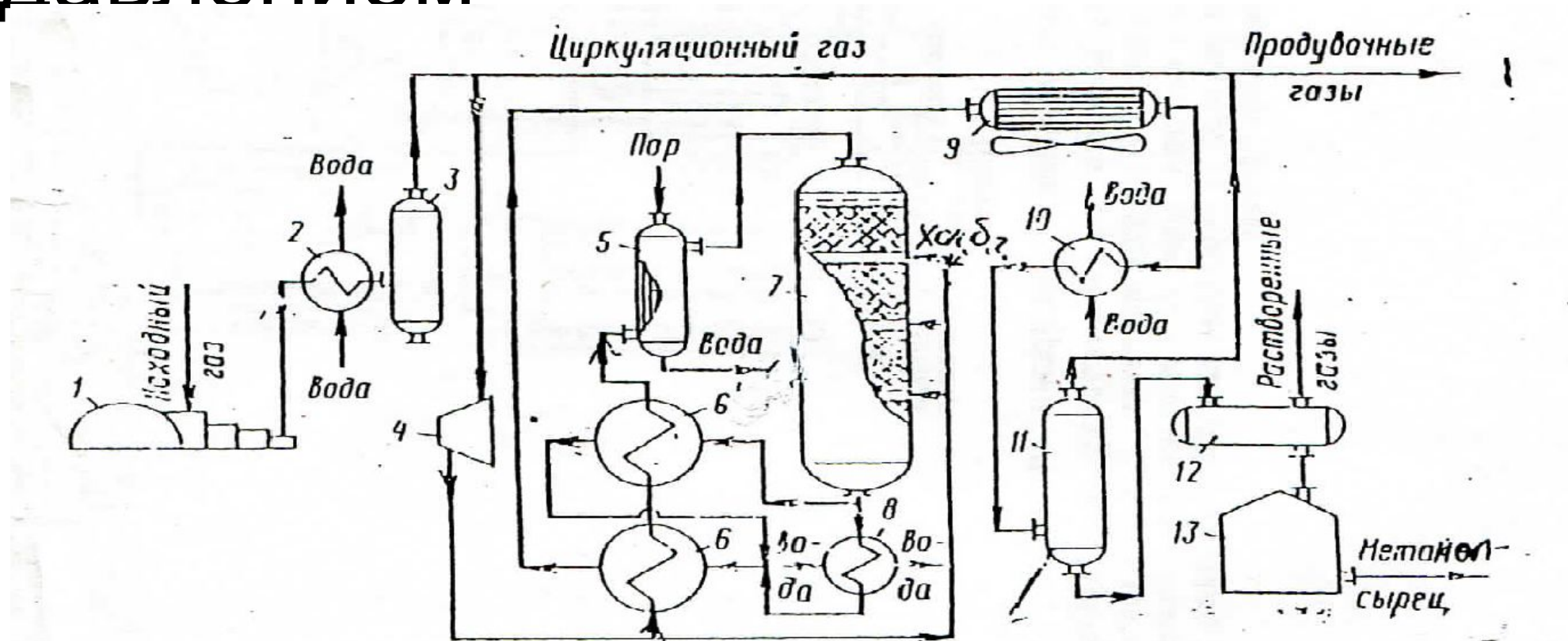


РИС. 3.36. Схема синтеза метанола под давлением 9 МПа:

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

Схема ректификации метанола-сырца

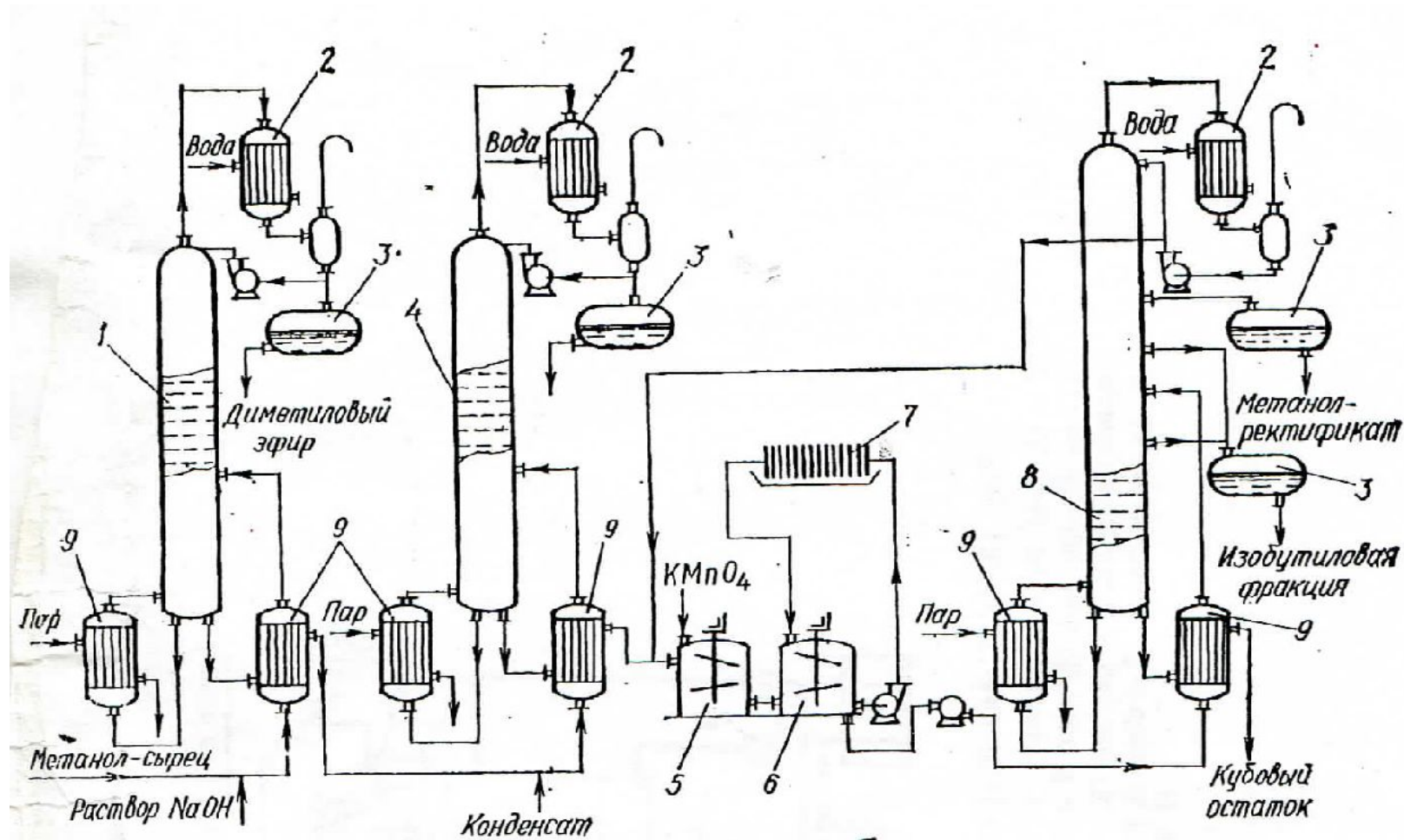


Рис. VIII.10. Схема ректификации метанола-сырца.