



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»

Кафедра металлургии и химических технологий

**С.А. Крылова
Д.И. Алексеев**

ПРОИЗВОДСТВО МЕТАНОЛА

*Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве практикума*



Магнитогорск
2023

УДК 661.721(076.5)
ББК 35.610.24я73
К 85

Рецензенты:

кандидат технических наук,
ведущий специалист НТЦ ГАДП ПАО
«Магнитогорский металлургический комбинат»
Е.Н. Степанов

кандидат технических наук, доцент,
доцент кафедры химии
ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный
технический университет им. Г.И. Носова»
Л.Г. Коляда

Крылова С.А., Алексеев Д.И.

Производство метанола [Электронный ресурс]: практикум / Светлана Александровна Крылова, Данил Игоревич Алексеев; ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова». – Электрон. текстовые дан. (2,03 Мб). – Магнитогорск: ФГБОУ ВО «МГТУ», 2023. – 1 DVD-ROM. – Систем. требования: IBM PC, любой, более 1 GHz ; 512 Мб RAM; 10 Мб HDD; MS Windows XP и выше; Adobe Reader 8.0 и выше ; CD/DVD-ROM дисковод; мышь. – Загл. с титул. экрана.

Практикум предназначен для студентов, обучающихся по программам бакалавриата и магистратуры направления "Химическая технология" (18.03.01 и 18.04.01), "Металлургия" (22.04.02) и изучающих дисциплины "Введение в направление", "Общая химическая технология", "Анализ и синтез химико-технологических систем", "Получение синтетического жидкого топлива", "Переработка углеводородных газов" и другие дисциплины, связанные с технологией химического производства. В учебном издании изложены основные принципы и условия промышленного производства метанола, представлена информация о современном рынке метанола, его тенденциях, сферах применения метанола, а также контрольно-измерительные материалы для студентов и преподавателей: контрольные вопросы, тесты и расчетные задания.

УДК 661.721(076.5)
ББК 35.610.24я73
К 85

© Крылова С.А., Алексеев Д.И., 2023
© ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный
технический университет им. Г.И. Носова», 2023

Содержание

Условные обозначения и сокращения	4
Введение	5
1.ПРОИЗВОДИТЕЛИ МЕТАНОЛА В РОССИИ, СТРУКТУРА ПРОИЗВОДСТВА И СФЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ.....	6
2. СВОЙСТВА МЕТАНОЛА.....	12
3. ПРОИЗВОДСТВО МЕТАНОЛА	15
3.1. Сырье	16
3.2. Физико-химические основы производства	17
3.3. Катализаторы синтеза метанола	23
3.4. Схемы производства	25
3.5. Реакторы синтеза метанола.....	35
4. Тесты. Контрольные вопросы	44
5. Примеры расчетов.....	48
5.1. Расчеты балансов.....	51
6. ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ	58
6.1. Расчетные задания (уровень 1).....	58
6.2. Расчет материального и теплового балансов реактора синтеза метанола (уровень 2).....	59
Заключение.....	61
Библиографический список	62
Приложение	65
Таблица П1	
Свойства метанола и технические требования по ГОСТ 2222-95.....	65
Таблица П2	
Теплофизические свойства метанола в зависимости от температуры	67
Таблица П3	
Температура замерзания водных растворов метанола.....	68
Таблица П4	
Температура вспышки водных растворов метанола	68
Таблица П5	
Средняя молярная теплоемкость некоторых газов от 0 до t ⁰ С при нормальном давлении.....	69
Таблица П6	
Константы равновесия некоторых реакций.....	70
Таблица П7	
Теплоты сгорания органических соединений при 18 °С и нормальном давлении	71
Таблица П8	
Удельная теплоемкость воды и водяного пара, Дж/(кг·град).....	72
Таблица П9	
Давление насыщенного водяного пара при различных температурах.....	74

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

Ниже приводятся условные обозначения величин, встречающихся в учебном пособии и их единицы измерения, выраженные через соответствующие единицы международной системы (СИ). Конкретная принадлежность величин к какому-либо веществу, процессу, системе и т.д. поясняется в тексте.

- k – константа скорости реакции синтеза метанола;
- C – концентрация, моль/ м³;
- τ – время, с
- T – температура, К (°C);
- P – давление, Па.
- ω – объемная скорость газа при нормальных условиях, с⁻¹.
- ΔH_r – энтальпия химической реакции, Дж;
- Q – теплота, Дж;
- c_i – удельная теплоемкости i-го вещества, Дж/(кг·К);
- x_i – степень превращения i-го вещества;
- V – объем, м³;
- m – масса, кг;
- M — молярная масса, г/моль (кг/кмоль);
- N – количество вещества, моль;
- w_i – массовая доля вещества i;
- φ_i – мольная концентрация вещества i, %;
- G_i – массовый расход i-го компонента, кг/с;

Сокращения

- ФТ- метод Фишера-Тропша
- ПДК - предельно допустимая концентрация
- МТО - Methanol to olefins (технологии «от метанола к олефинам»)
- Метод ФТ - метод Фишера-Тропша
- МТБЭ -метил-трет-бутиловый эфир,
- ТАМЭ - трет-амил-метилловый эфир,
- КФС - карбаминоформальдегидная смола,
- МФС - мочевино-формальдегидная смола,
- ФФС -фенолформальдегидная смола,
- ТФК - терефталевая кислота,
- БДО - бутандиол,
- ММА - метилметакрилат,
- ПОМ - полиоксиметилен,
- ПММА - полиметилметакрилат,
- ЛКМ - лакокрасочные материалы
- АТР - технологии автотермического риформинга

ВВЕДЕНИЕ

Метанол — это один из наиболее важных по значению продуктов химической промышленности. Его производство является крупнотоннажным, что обусловлено постоянно возрастающим многообразием сфер его применения: в качестве полупродукта для многих промышленных синтезов, производстве пластмасс, растворителей, а также как экологически чистое и конкурентоспособное альтернативное топливо.

Год от года стремительно растут объемы потребления метанола. В 2013 году его общее потребление в мире составляло 60,7 млн т и прогнозируется постоянный рост до 122 млн тонн к 2025 г [1]. Рост потребления связывают прежде всего с Китаем (основным потребителем метанола в мире).

Увеличение спроса определяет постоянное увеличение масштабов заводов синтеза метанола. В 2019 году в России было произведено 4,46 млн тонн метанола, что составляет примерно 5% от мирового объема производства. В настоящее время мощность завода по производству метанола мирового масштаба составляет 5000 т в сутки (перспектива - 10000 т в сутки). Агрегаты метанола на территории Российской Федерации достигают единичной мощности 1 200 тыс. тонн в год.

Расширение мощностей производства приводит к значительному сокращению издержек. Стоимость удельных капитальных затрат на процесс синтеза метанола снижается примерно на 25 % при переходе от 660 тыс. т/год к 2 млн т/год.

Российский рынок метанола активно развивается благодаря реконструкции существующих заводов и внедрению новых технологий в процесс.

Материал, представленный в учебном издании предназначен для студентов, обучающихся по программам бакалавриата и магистратуры направления "Химическая технология" (18.03.01, 18.04.01), "Металлургия" (22.04.02) и изучающих дисциплины "Общая химическая технология", "Введение в направление", "Анализ и синтез ХТС", "Получение синтетического жидкого топлива", "Переработка углеводородных газов" и другие дисциплины, связанные с технологией химического производства, и нацелен на формирование у студентов системы базовых знаний по технологии одного из основных продуктов химической промышленности - метанола, а также на формирование и развитие навыков расчета и анализа химико-технологических процессов в данной области и практического использования полученных знаний в своей профессиональной деятельности.

Для более углубленного изучения теоретического материала рекомендуется использование дополнительной литературы - учебников и пособий [2-6], а также научных статей, ссылки на которые приводятся в соответствующих разделах.

1.ПРОИЗВОДИТЕЛИ МЕТАНОЛА В РОССИИ, СТРУКТУРА ПРОИЗВОДСТВА И СФЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ

Производителями метанола в России (по федеральным округам) являются следующие компании:

Центральный федеральный округ

- Новомосковская Акционерная Компания Азот (Новомосковск)
- Охк Щекиноазот (Тульская обл)

Северо-Западный федеральный округ

- Акрон (Великий Новгород)

Приволжский федеральный округ

- Аммоний (Менделеевск)
- Метафракс (Губаха)
- Томет (Самарская обл)

Северо-Кавказский федеральный округ

- Невинномысский Азот (Невинномысск)

Сибирский федеральный округ

- Ангарская Нефтехимическая Компания (Ангарск)
- Сибметахим (Томск)

По итогам 2019 г. лидерами по производству метанола в России являются: «Метафракс» (с долей 24 %), «Щекиноазот» (21 %), «Сибирская метанольная химическая компания» (20 %) и «Томет» (19 %) [7] (рис. 1).

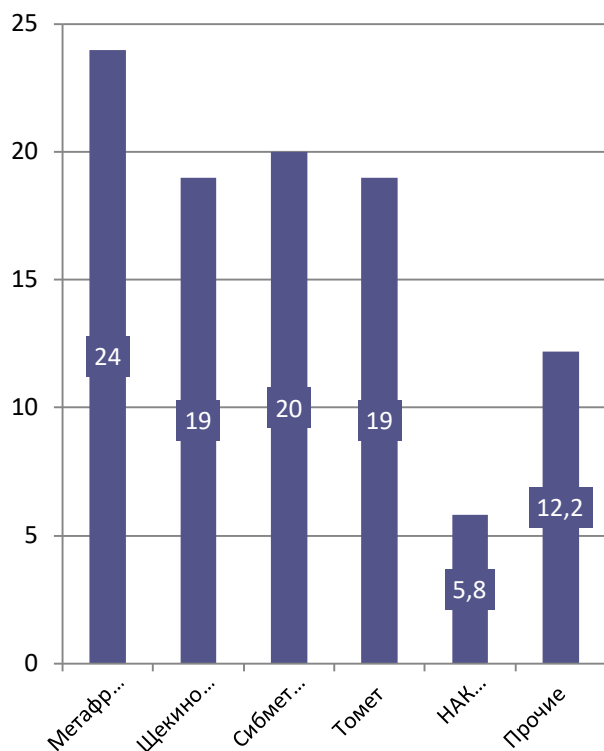


Рис. 1. Структура производства метанола в России (2019 г)

Сферы применения

Метанол - основа для производства большого количества продуктов с широким спектром применения: производство формальдегида, топлива, олефинов (производство полимерных материалов), уксусной кислоты, метилметакрилата, метиламинов (производство средств защиты растений) (рис. 2).

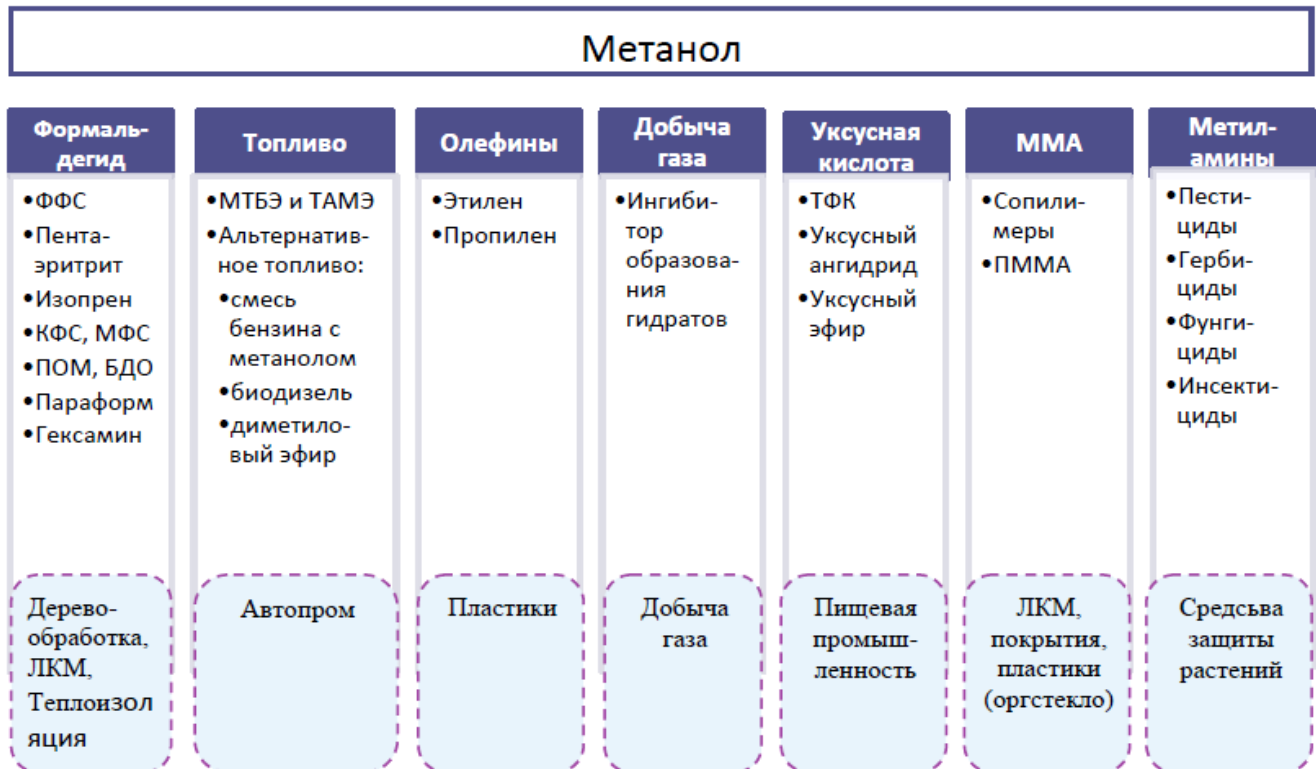


Рис. 2. Применение метанола

МТБЭ -метил-трет-бутиловый эфир, ТАМЭ - трет-амил-метиловый эфир, КФС - карбаминоформальдегидная смола, МФС - мочевино-формальдегидная смола, ФФС - фенолформальдегидная смола, ТФК - терефталевая кислота, БДО - бутандиол, ММА - метилметакрилат, ПОМ - полиоксиметилен, ПММА - полиметилметакрилат, ЛКМ - лакокрасочные материалы

Ключевыми потребителями метанола исторически были производители формальдегида (используется для получения смол, которые применяются в производстве мебели, резины и пластмасс, а также в строительстве) и топлива (в основном для выпуска октаноповышающих присадок). На производство формальдегида в России расходуется 40-50% общего объема производства метанола, на мировом рынке - около 30%. Дальнейшая тенденция - сокращение доли на производство формальдегида и увеличение доли на производство уксусной кислоты и других химических продуктов.

В 70 –е годы прошлого века фирма Mobil Oil создала синтетический катализатор на основе высококремнеземистых цеолитах ZSM-5 что открыло возможность превращения метанола в смесь алифатических и ароматических углеводородов при температуре 350 - 400 °С и давлении 15 атм. Благодаря уникальной структуре синтетических цеолитов (определенный размер пор и каналов), которая ограничивает число атомов углеродов до 11 (фракция C₅-C₁₁), полученная смесь выкипает в пределах температур, характерных для бензиновой фракции с октановым числом 92-95 и обладает более высоким качеством по сравнению с бензином, получаемым по методу Фишера-Тропша (ФТ).

ИК СО РАН (Новосибирск) разработал на цеолитном носителе катализатор конверсии метанола в низкомолекулярные олефины (этилен, пропилен) с выходом 80-90% для установки Томского НХК мощностью 450 тыс. тонн по метанолу. Побочные продукты при этом только CO₂ и H₂O. После разделения, олефины могут быть использованы в действующих производствах полиэтилена и полипропилена.

В настоящее время разрабатывается множество технологий, предполагающих использование метанола в качестве топлива для прямого сжигания и для топливных элементов, а также для получения бензина. Продвижение технологии конвертирования метанола в бензин или другие продукты, получаемые в настоящее время только из нефти, может существенно поднять спрос на него.

Наиболее резкое увеличение спроса на мировом рынке продуктов переработки метанола ожидается в сегментах МТО (Methanol to olefins) (до 20%) и топлива (до 27%) к 2025 г [7] (рис.3).

Метанол — экологически чистое и экономически эффективное топливо. Он может использоваться самостоятельно и в составе других видов топлива:

- самостоятельно в качестве моторного топлива. Он дает более низкий уровень выбросов, чем обычный бензин, «чище» сгорает с меньшим выделением сажи. Метанольное топливо популярно в Китае, а также в ряде других стран. Метанол все чаще используют в качестве топлива для судов, поскольку он удовлетворяет все возрастающим требованиям к эмиссии парниковых газов, действующим в судоходной отрасли;

- в качестве компонента топлива. Метанол используют для получения диметилового эфира (ДМЭ) — топлива будущего для дизельных двигателей. Является ключевым компонентом биодизельного топлива — возобновляемого топлива, которое может быть использовано вместо или совместно с обычным дизельным топливом;

- как компонент присадок, повышающих в бензине октановое число, например метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ).

Актуальные проекты модернизации и строительства новых установок по производству метанола представлены в табл. 1.

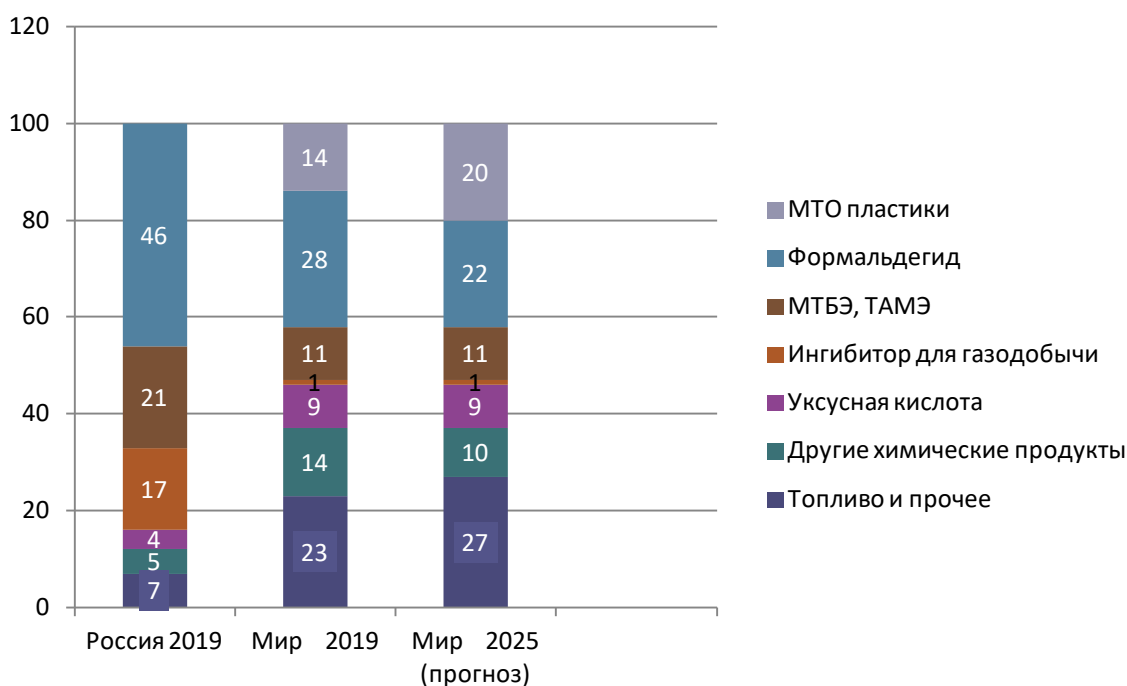


Рис. 3. Структура потребления метанола

Таблица 1

Актуальные проекты модернизации и строительства новых установок по производству метанола

Производитель	Мощность, тыс. т/год		Направление реализации дополнительных объемов метанола
	2019 г.	2023 г.	
Щекиноазот	900	1 400	Экспорт в Европу ¹
Томет	1 000	1 200	Экспорт в Европу ¹
ЕСН (Амурская область)	0	1 000	Экспорт в Китай
Нижекамскнефтехим	0	500	Собственное потребление в производстве формальдегида → изопрена → изопренового каучука. Прекращение сторонних закупок

В 2021 г. на предприятии ОАО "Щекиноазот" в Тульской области (рис. 4) был открыт комплекс по производству 500 тыс. тонн метанола в год. В общей сложности предприятие планирует выпустить 1,5 млн тонн метанола в год, что

¹ В текущих условиях европейское направление под угрозой. Но есть перспективы на других направлениях: так, экспорт метанола в Турцию за первое полугодие 2022 года вырос в 8,5 раз, составив 50,5 тыс. тонн.

позволит компании выйти в лидеры в России и в Европе по экспорту данного вида продукции [8].



Рис. 4. Производство метанола "Щекиноазот" (Тульская область)

Динамика производства и экспорта метанола в России за 2015-2021 г.г. представлена на рис. 5.

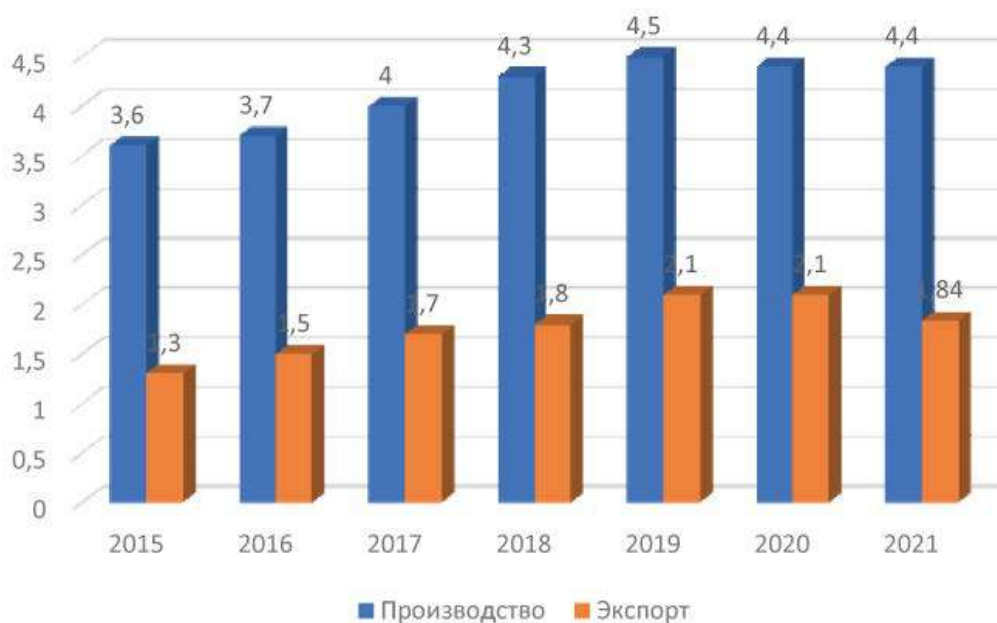


Рис. 5. Динамика производства и экспорта метанола в России за 2015-2021 г.г.²

²Информационное агентство Tank Container World
<https://tankcontainerworld.ru/analytics/metanol-ostanovka-dlya-razmyshleniya/>

В последние годы производство метанола в России увеличивалось, почти половина произведенного объема отправлялось на экспорт даже в условиях непростого «ковидного» 2021 года. Но с конца февраля 2022 г. основные производители попали под санкции, внешнеторговые потоки остановились, и предназначенный для экспорта объем оказался на внутреннем рынке, что вызвало падение цен.

Сокращение экспорта метанола в Европу влечёт за собой ухудшение экономической ситуации для европейских стран, так как означает серьезный производственный дефицит. А для России, экспорт метанола по-прежнему можно считать перспективным направлением. Заинтересованные участники рынка как с нашей, так и с другой стороны, прорабатывают новые легальные логистические экспортные маршруты.

В целом в России к 2030 году планируется ввести в эксплуатацию не менее 14 крупных метанольных производств суммарным выпуском более 19 млн тонн в год, что почти в пять раз превышает текущую мощность. Рост мирового спроса на метанол обусловлен ростом спроса на основные химические соединения, получаемые из метанола, и появлением новых направлений его использования. Две трети новых проектов предполагается реализовать в европейской части России (Ленинградской, Тульской областях и Краснодарском крае) [9].

2. СВОЙСТВА МЕТАНОЛА

Метанол (метиловый спирт) CH_3OH - при обычных условиях бесцветная ядовитая, довольно летучая жидкость с характерным запахом, похожим на этиловый спирт, Контаминант³. Физические свойства метанола приведены в табл. 2.

Метанол смешивается во всех отношениях с водой, этанолом, эфиром, ацетоном, метилацетатом, метилэтилкетон, изобутилформиатом и многими другими органическими веществами. Со многими из них метанол образует азеотропные смеси. Хороший растворитель, растворяет многие органические вещества, а с некоторыми солями даже образует минералы, подобные кристаллогидратам, например $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$.

По химическим свойствам метиловый спирт – типичный одноатомный алифатический спирт: сочетает свойства очень слабого основания и еще более слабой кислоты. Интенсивно реагирует с сильными окислителями, кислотами и восстановителями, что приводит к появлению опасности пожара и взрыва.

³ Загрязнитель — любой природный или антропогенный агент, попадающий в окружающую природную среду в количествах, превышающих фоновые значения и вызывающий тем самым её загрязнение.

Физические свойства метанола

Параметр	Значение
Плотность (при 20°C)	0,791-0,792 г/см ³
Температура кипения	64,0-65,5 °C
Температура плавления	- 98 °C
Относительная плотность (по воде)	0,79 г/мл
Давление паров (при 20°C)	12,3 кПа
Относительная плотность пара (по воздуху)	1,1
Относительная плотность смеси пар/воздух (при 20°C)	1,01
Температура вспышки	6 °C
Температура воспламенения	13 °C
Температура самовоспламенения	от 440°C до 464°C
Температурные пределы распространения пламени	нижний 5 °C, верхний 39 °C
Пределы взрываемости, объём % в воздухе	6,98%-35,5%
Категория и группа взрывоопасной смеси паров метанола с воздухом	IIА-Т2

Метанол – опаснейший яд (рис. 6). Токсичен при проглатывании, вреден при вдыхании, вызывает поражение центральной нервной системы. Даже малые количества вызывают серьезные симптомы отравления, значительные количества приводят к слепоте или даже к смерти. Особая опасность состоит в том, что по вкусу и запаху он неотличим от этилового спирта, из-за чего случаи отравления метанолом, в том числе массового отравления, многочисленны.

Предельно допустимая концентрация метанола в воздухе рабочей зоны (среднесменная) ПДКр.з. составляет 5,0 мг/м³. Максимальная разовая концентрация метанола в воздухе (эта концентрация не должна вызывать рефлекторных (в том числе субсенсорных) реакций в организме человека) ПДКм.р. – 15 мг/м³, для воздуха населенных мест – 1,0 мг/м³;

Среднесуточная предельно допустимая концентрация метанола для воздуха населенных мест ПДКс.с. – 0,5 мг/м³.

В зависимости от назначения технический метанол выпускают марок А и Б (ГОСТ 2222-95) (табл. П1 Приложения).



Рис. 6. Информационные стенды и надписи для объектов, использующих метанол

Помимо метанола этих марок, существует метанол-сырец, используемый преимущественно в газовой и нефтяной промышленности. Метанол-сырец, кроме метанола – CH_3OH , содержит воду и диметиловый эфир. Массовое содержание воды в нем может достигать 11%, соответственно плотность его составляет не более $0,827 \text{ г/см}^3$.

В табл. П2-П6 Приложения приведены справочные данные по некоторым свойствам метанола.

3. ПРОИЗВОДСТВО МЕТАНОЛА

Впервые метанол был найден в древесном спирте в 1661 г. Робертом Бойлем, 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. Полученный продукт был загрязнен ацетоном и другими трудноотделимыми примесями. До 1923 г. древесный спирт оставался единственным крупнотоннажным источником метанола.

В 1913 г. был разработан синтетический способ получения метанола из окиси углерода и водорода на цинк-хромовом катализаторе при давлении 25—35 кПа и температуре 320—450 °С. Этот процесс был осуществлен в промышленном масштабе в Германии в 1923 г. Производительность первой установки составляла до 20 т/сутки. Аналогичное производство было организовано в США в 1927 г. и в СССР в 1934 г. (Новомосковский химический комбинат мощностью около 30 тонн в сутки).

Впоследствии распространение получил синтез метанола на медьсодержащих катализаторах, промотированных цинком, хромом и др., при 200—300 °С и давлении 3,5—5,5 МПа, разработанный в Англии.

В Советском Союзе в 70-80 гг. XX века были спроектированы и построены несколько отечественных агрегатов по новой технологии М-100 (100 тыс. тонн метанола в год), М-300 (300 тыс. т/год), а также созданы и произведены в промышленном масштабе низкотемпературные медьсодержащие катализаторы СНМ-1, СНМ-3, СНМ-У.

Наиболее распространенными методами синтеза метанола из различных видов сырья являются:

- из синтез-газа
- из биомассы и целлюлозных источников
- путем химической переработки CO_2
- из метилформиата [10].

Из них более выгодным и практически единственным промышленным методом получения метанола в настоящее время является каталитический синтез из оксида углерода и водорода (синтез-газа). Все используемые способы этого метода отличаются друг от друга вариантами технологических схем, целью которых является достижения максимальной эффективности использования ресурсов. Разрабатываются более активные и селективные катализаторы, совершенствуются цинк-хромовые и медьсодержащие катализаторы, методы получения и подготовки исходного технологического газа, аппаратное оформление процесса.

В настоящее время в результате развития и усовершенствования процесса получения метанола из синтез-газа используются реакторы большой мощности с производительностью до 2000 т метанола в сутки.

Метанол технический выпускаемый по ГОСТ 2222-95 содержит не менее 99,95 % (масс) метанола (см табл. П1 Приложения).

3.1. Сырье

Исходный технологический синтез-газ для производства метанола может быть получен в результате конверсии (превращения) различного углеводородного сырья: природного газа, синтез-газа после производства ацетилен, коксового газа, жидких углеводородов (нефти, мазута, легкого каталитического крекинга) и твердого топлива (угля, сланцев).

Использование того или иного вида сырья для синтеза метанола определяется рядом факторов, но прежде всего его запасами и себестоимостью. В соответствии с реакцией образования метанола:



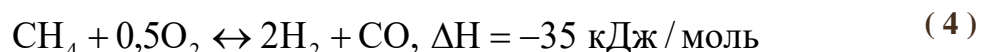
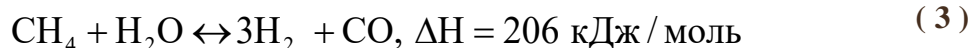
в исходном газе отношение водорода к окиси углерода должно составлять 2:1, то есть теоретически необходимо, чтобы газ содержал 66,66 об.% H_2 и 33,34 об.% CO . В производственных условиях синтез метанола осуществляют по циркуляционной схеме при отношении $\text{H}_2:\text{CO}$ в цикле выше стехиометрического. 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.

В настоящее время большинство крупных производств метанола базируется на использовании природного газа для получения синтез-газа. Состав природного газа в зависимости от месторождения различен. Основным компонентом природного газа является метан. Содержание гомологов метана (этан, пропан, бутан) и инертных газов может значительно меняться. Природный газ может быть переработан в синтез-газ промышленным путем с использованием

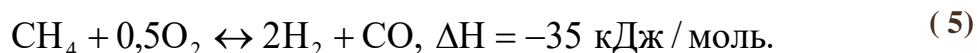
– углекислотной конверсии метана



– паровой и парокислородной конверсии метана



– прямого окисления природного газа кислородом или воздухом (парциальное окисление метана)



Углекислотная конверсия метана (сухой риформинг) в производстве метанола в настоящее время практически не используется, т.к. она приводит к

получению синтез-газа с низким соотношением $\text{H}_2:\text{CO}$ (1:1), из которого невыгодно получать метанол или водород.

Паровая и парокислородная конверсия метана широко используется в промышленности. Проводится при высоких температурах (800–900 °С) и невысоких давлениях (1–3 МПа) на никелевых катализаторах [11]. Однако этот способ является достаточно дорогим (стоимость синтез-газа составляет примерно две трети от стоимости готовых продуктов).

Наиболее выгодным является способ прямого окисления природного газа кислородом или воздухом. Однако, при окислении воздухом получается синтез-газ разбавленный азотом (не менее 50–60% объема), что нежелательно для дальнейших реакций.

Для повышения эффективности в ряде процессов применяют комбинацию двух и более видов традиционных способов конверсии природного газа (паровая, кислородная или углекислотная конверсия), например, автотермический риформинг (АТР, Haldor Topsoe) является комбинацией процессов парового риформинга и парциального окисления; тройной риформинг - парового риформинга, сухого риформинга и парциального окисления метана ($\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) [12].

В качестве сырья для производства метанола используют также синтез-газ после производства ацетилена методом окислительного пиролиза (на 1 т ацетилена обычно образуется до 10000 м³ газа). Этот газ содержит H_2 и CO 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 (кокс, полукокс антрацит, сланцы, бурые угли) последнее подвергают газификации водяным паром при атмосферном или при повышенном давлении. Газификации также могут подвергаться нефть и мазут.

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.

3.2. Физико-химические основы производства

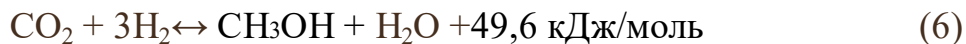
В основе всех промышленных методов синтеза метанола лежит обратимая экзотермическая реакция (1):



Различие методов заключается в используемых катализаторах и условиях проведения процесса.

Реакция образования метанола из СО и Н₂ является наиболее характерным примером направленного гидрирования монооксида углерода с сохранением связи С—О на типичных оксидных катализаторах.

В промышленных условиях синтез метанола осуществляется из газовой смеси, содержащей кроме СО и Н₂ также СО₂⁴. Поэтому при расчете равновесия синтеза метанола из смеси газов Н₂—СО—СО₂ необходимо учитывать также следующую реакцию:

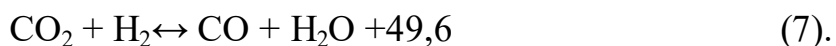


Обе реакции протекают с выделением тепла и уменьшением объема. Поэтому их протеканию благоприятствуют низкие температуры и высокие давления.

Максимально достижимая степень превращения синтез-газа ограничена условиями равновесия реакций получения метанола. Для расчета константы равновесия реакции (1) получено уравнение

$$\lg K_p = \frac{3748,7}{T} - 9,2833 \lg T + 3,1475 \cdot 10^{-3} T - 4,2613 \cdot 10^{-7} T^2 + 13,8144$$

Константу равновесия реакции (6) можно рассчитать, исходя из значений константы равновесия реакции (1), а также используя константу равновесия реакции, которая сопровождает образование метанола:



При этом $K_1 = K_6/K_7$,

Равновесный выход метанола, степень превращения окиси и двуокиси углерода в значительной мере меняются в зависимости от давления, температуры, отношения Н₂: СО и содержания двуокиси углерода в газе.

Влияние давления. При повышении давления выход метанола почти прямо пропорционально увеличивается, причем более резкий рост равновесного выхода метанола наблюдается при повышенных температурах (табл. 3). Так, при изменении давления от 10 до 50 МПа (исходное соотношение Н₂:СО=2:1) равновесный выход метанола при 300 °С увеличивается в 3,4 раза, а при 350 °С — в 8,1 раз.

⁴ Как было отмечено выше, процесс сухого риформинга не реализуется в промышленности в качестве самостоятельной технологии конверсии природного газа. Однако, компанией Haldor Topsoe было доказано, что с технологической точки зрения добавка СО₂ к смеси СН₄ и Н₂О позволяет оптимизировать последующий синтез метанола при наличии больших объемов относительно чистого СО₂.

Таблица 3

Содержание метанола в равновесной реакционной смеси (об.%) в зависимости от давления (исходное соотношение $H_2:CO=2:1$)

Температура, °С	Давление, МПа								
	5	7,5	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	40,0	50,0
300	10,5	-	26,3	40,8	54,0	66,0	75,5	86,0	89,6
350	-	4,9	8,2	16,0	24,0	31,9	40,4	55,5	66,7

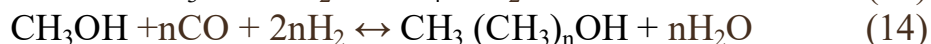
Параллельно основной протекают и побочные реакции:



а также



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



Побочные реакции (8-14) также, как и основные, протекают с выделением тепла и уменьшением объема, но различаются величиной теплового эффекта и степенью контракции (уменьшением объема). В наибольшей степени повышение давления влияет на равновесие основной реакции синтеза (1), для которой уменьшение объема газа максимально. Таким образом, высокие давления способствуют в наибольшей степени сдвигу равновесия в системе в сторону образования метанола, а также ускорению основной реакции.

Максимальное давление, применяемое в промышленных синтезах, составляет 40 МПа; выше этого давления ускоряются побочные реакции и увеличиваются затраты на компрессию газа, что ухудшает экономические показатели процесса. В синтезах низкого давления повышение давления ограничено термической стабильностью медных катализаторов.

Влияние температуры. Так как реакция образования метанола экзотермична, то при повышении температуры степень превращения синтез-газа в метанол снижается. В то же время при недостаточно высоких температурах скорость процесса синтеза настолько мала, что не существует

катализатора, который в этих условиях мог бы существенно ускорить достижение высокой степени превращения сырья.

Температура процесса зависит, главным образом, от активности применяемого катализатора и варьируется в пределах от 250 до 420⁰С.

Влияние состава исходной газовой смеси. Состав исходной газовой смеси оказывает существенное влияние как на степень превращения оксидов углерода, так и на равновесную концентрацию метанола в продуктах синтеза. С увеличением объемного отношения $H_2:CO$ в синтез-газе степень превращения оксидов углерода возрастает, причем оксида углерода (IV) более интенсивно. Равновесная концентрация метанола в продуктах реакции проходит через максимум, который отвечает стехиометрическому отношению $H_2:CO$ (2:1) в исходной газовой смеси (рис. 7).

В промышленных условиях всегда работают с некоторым избытком водорода; максимальная производительность наблюдается при молярном отношении $H_2 : CO = 4$ (рис. 8), на практике поддерживают отношение 2,15—2,25.

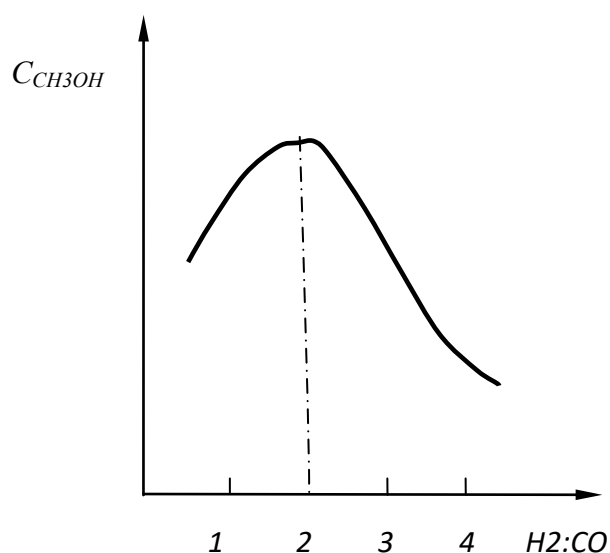


Рис. 7. Зависимость равновесной концентрации метанола от состава исходной смеси (об.)

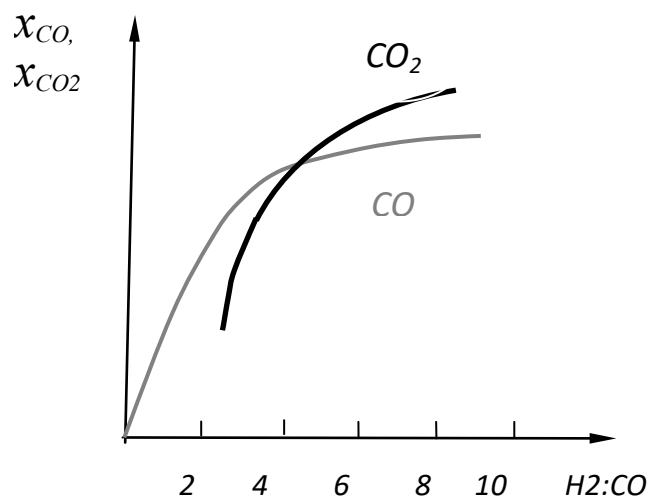


Рис. 8. Зависимость степени превращения CO и CO₂ от состава исходной смеси (об.)

При содержании значительных количеств двуокиси углерода в исходном газе отношение реагирующих компонентов целесообразно выражать соотношением (H₂—CO₂):(CO+CO₂). Это соотношение учитывает расход водорода на реакции восстановления окиси и двуокиси углерода. Величина соотношения (H₂—CO₂):(CO+CO₂) не определяет концентрации двуокиси углерода в исходном газе. Количество CO₂ 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 об. %.

Влияние объемной скорости газовой смеси. С возрастанием объемной скорости газа содержание метанола в газе падает. Это справедливо для синтеза, как при высоком, так и при низком давлении. Такая закономерность основана на том, что с увеличением объемной скорости уменьшается время контакта газа с катализатором и, следовательно, концентрация метанола в газе, выходящем из реактора. Несмотря на то, что при увеличении объемной скорости степень превращения исходной смеси за один проход уменьшается, при циклической схеме с рециркуляцией газа количество полученного метанола (производительность катализатора) возрастает (рис. 9), т.к. степень превращения снижается медленнее, чем увеличивается объемная скорость. На практике процесс синтеза осуществляют при объемных скоростях 20 000—40 000 ч⁻¹.

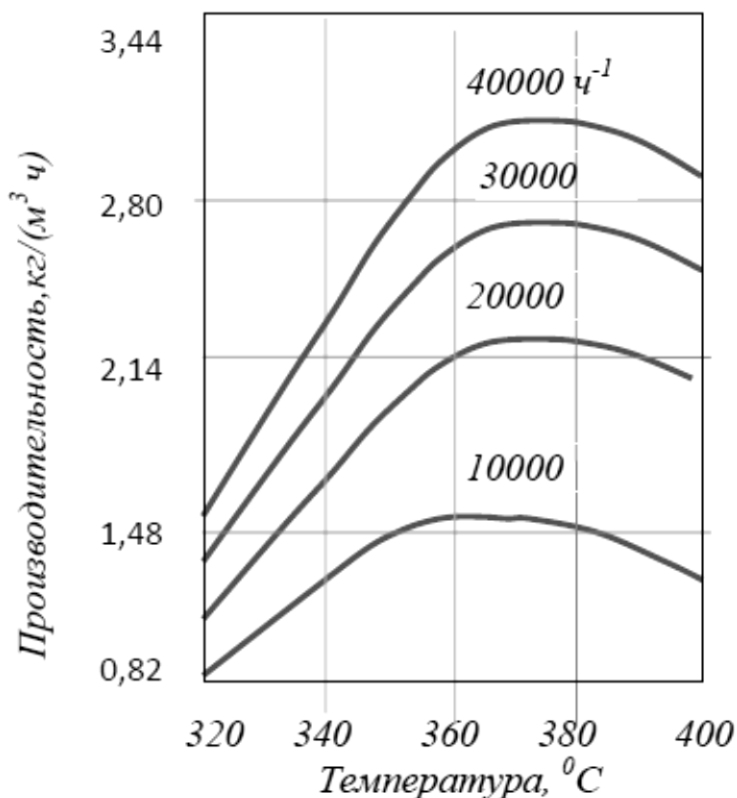


Рис. 9. Зависимость производительности катализатора от объемной скорости (при давлении 30 МПа)

Таким образом, скорость образования метанола является функцией многих переменных:

$$U = \frac{dC_{\text{CH}_3\text{OH}}}{d\tau} = k \cdot f(C_k, \tau, T, P)$$

где k – константа скорости реакции синтеза метанола;

C_k – концентрация компонентов исходной газовой смеси,

τ – время контакта,

T – температура,

P – давление.

Образующиеся при синтезе побочные продукты оказывают существенное влияние на стадию хемосорбции и на кинетику образования метанола в целом. Поэтому для реакции синтеза метанола предложено большое количество различных кинетических уравнений, выведенных на основе выдвинутых их авторами предположений о механизме реакции. Независимо от этого, время контактирования для реальных условий процесса синтеза может быть рассчитано по формуле [13]:

$$\tau = \frac{273 \cdot 3600 \cdot P}{T \cdot \omega} \text{ (с)}$$

где: P – давление, МПа;

T – температура, К;

ω – объемная скорость газа при нормальных условиях, с^{-1} .

Таким образом, оптимальными параметрами процесса являются объемная скорость газа – $40\ 000\ \text{ч}^{-1}$; температура $370 - 380^\circ\text{C}$ при давлении 30 МПа. При этих значениях производительность катализатора составляет около $3,15\ \text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$. Концентрация метанола – 40 %. Степень превращения СО за один проход – 15 %. Соотношение $\text{H}_2:\text{CO}$ на практике поддерживают в пределах 2,15 – 2,25.

3.3. Катализаторы синтеза метанола

Применяемый для синтеза метанола катализатор должен обладать высокой селективностью, т.е. максимально ускорять образование метанола при одновременном подавлении побочных реакций.

Для синтеза метанола предложено много катализаторов. Лучшими оказались катализаторы, основными компонентами которых являются оксид цинка или медь.

Современные взгляды на механизм синтеза метанола на медь-содержащих катализаторах изложены в статье [14].

В соответствии с температурным режимом работы катализаторы синтеза метанола подразделяются на высокотемпературные и низкотемпературные.

Высокотемпературные катализаторы изготавливают методом осаждения на основе оксида цинка, активированного оксидом хрома. Оксид цинка должен присутствовать в избытке. На практике применяют содержание оксида хрома 10 - 30% (масс) (например, катализатор СМС-4 - $\text{ZnOZnCr}_2\text{O}_4$). Эти катализаторы термостойки, малочувствительны к каталитическим ядам, причем отравляются обратимо, имеют высокую селективность, но активны только при высоких температурах ($370 - 420^\circ\text{C}$) и давлениях 20–35 МПа.

Низкотемпературные катализаторы, например, цинк-медь-алюминиевый состава $\text{ZnO-CuO-Al}_2\text{O}_3$ или цинк-медь-хромовый состава $\text{ZnO-CuO-Cr}_2\text{O}_3$, менее термостойки, более чувствительны к каталитическим ядам. Медьсодержащие катализаторы быстро снижают активность при перегревах, а в присутствии сернистых соединений в них образуется неактивный сульфид меди. Однако, эти катализаторы проявляют высокую активность при относительно низких температурах ($250 - 300^\circ\text{C}$) и давлениях (5 – 10 МПа), что более экономично.

Исходя из температурного режима работы катализаторов, выбирается давление синтеза, которое тем больше, чем выше температура синтеза.

Условия осуществления синтеза метанола на катализаторах некоторых мировых производителей представлены в табл. 4.

Условия осуществления синтеза метанола на катализаторах некоторых мировых производителей [15]

Фирмы	Катализаторы	Температура, °С	Давление, МПа
«Nissui-Topsol»	(CuO + ZnO)/Cr ₂ O ₃	230–260	10–15
«Vulkan»	ZnO/Cr ₂ O ₃	270–330	15–25
«Pritchard»	CuO	200–330	10–25
«BASF»	(CuO + ZnO)/Al ₂ O ₃	200–350	5–25
«ICI»	(CuO + ZnO)/Al ₂ O ₃	240–260	До 5
«Lurgi»	(CuO + ZnO)/Al ₂ O ₃ ; CuO + ZnO	230–250	4–5

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 «Syntetix» у компании «ICI» (в 2002 году) - Великобритания, «Sud-Chemie» AG – Германия, «Haldor Topsoe» – 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).

Катализаторы, производимые в России и СНГ уступают западным аналогам по активности и ее стабильности и селективности. Перспективным катализатором синтеза метанола может быть катализатор СНМ-У (Северодонецкий низкотемпературный метанольный универсальный), производство которого было налажено международной компанией «АЛВИГО» (Россия-Украина-Эстония-Узбекистан). Этот катализатор использовался на заводах в Северодонцке, Щекино, Новомосковске, Гродно и на установке компании «АХЕМА» в Литве.

На заседании Президиума РАН 29 марта 2022 г. заместитель директора по научной работе Федерального исследовательского центра «Институт катализа им Г.К. Борескова» СО РАН Александр Носков в своем докладе отметил, что российские предприятия производства водорода (риформинг метана, конверсия оксида углерода) обеспечены катализаторами более чем на 90 % за счет импорта. В России существуют научные заделы для производства современных марок катализаторов. Ключевыми отечественными производителями и разработчиками являются компании ЗАО "НИАП

Катализатор" (г. Новомосковск), ООО "АЗКиОС" (г. Ангарск), ФИЦ "Институт катализа СО РАН" (г. Новосибирск), Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН (ИНХС РАН) (г. Москва). Однако, существующих мощностей ООО «НИАП-Катализатор» – до 200 тонн/год, и АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза» - до 150 тонн/год) недостаточно. Необходимо создание дополнительных мощностей производства катализаторов в объеме до 4000 тонн/год.

3.4. Схемы производства

Технологический процесс получения метанола из природного газа включает ряд операций, обязательных для любой технологической схемы синтеза.

1. Очистка газа от карбонила железа и сернистых соединений (гидродесульфуризация) с поглощением выделившегося сероводорода цинковыми поглотителями. Очистка от серы необходима, т.к. сера является ядом для никелевых катализаторов конверсии природного газа.

2. Конверсия природного газа в синтез-газ (в основном паровая или пароуглекислотная). После охлаждения и конденсации водяных паров газ компримируют.

3. Каталитический синтез метанола.

Газ на выходе из реактора содержащий 3-5% CH_3OH охлаждают, 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.

Если метанол-сырец не является товарным продуктом⁵, 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 почти ко всем типам производств, и общая схема процесса верна вне зависимости от технологических решений.

В настоящее время синтез метанола проводится по проточно-циркуляционной схеме, предусматривающей отделение метанола и воды от циркулирующего газа. Достоинством этой схемы является высокая степень

⁵ Метанол-сырец используется в газовой и нефтяной промышленности для предупреждения и ликвидации кристаллогидратов в газопроводах при добыче и транспортировке природного и попутного газа, для испытания новых скважин и после капитального ремонта. Нормативный документ ТУ 113-05-323-77 «Метанол сырец. Технические условия».

переработки сырья, обычно составляющая 85-95 % (от 5 до 15 % сырья теряется с продувочными газами).

На рис. 10. представлена классическая принципиальная схема производства метанола.



Рис. 10. Классическая принципиальная схема производства метанола

В зависимости от аппаратного оформления все технологические схемы делятся на три группы:

1. Синтез метанола при высоком давлении на цинк-хромовых катализаторах (температура 370–420 °С, давление 20–35 МПа). В данный момент этот процесс синтеза метилового спирта устарел и вытесняется синтезом при низком давлении.

2. Синтез метанола при низком давлении на цинк-медь-алюминиевых или цинк-медь-хромовых катализаторах (температура 210–270 °С, давление 5–10 МПа). При более низких давлениях используются низкотемпературные катализаторы, позволяющие уменьшить энергозатраты на сжатие газа и увеличить степень его конверсии.

3. Синтез метанола в трехфазной системе «газ–жидкость–твердый катализатор». Данная система отличается от вышеприведенных двухфазных систем («газ – твердый катализатор») тем, что в трехфазной концентрации метанола в смеси достигает до 14,5% вместо 5% для двухфазных. Трехфазный синтез проводится в смеси из катализатора и инертной жидкости, через которую продувается синтез-газ.

В табл. 5 приведены показатели работы установок трех- и двухфазного процесса одинаковой производительности 1800 т/сут [16].

Снижение температуры процесса способствует повышению равновесных выходов метанола, увеличению селективности процесса и позволяет проводить его при пониженных давлениях. Именно поэтому широкое распространение получили технологические схемы синтеза метанола на низкотемпературных катализаторах при пониженном давлении. Процесс проводят в основном при 5 – 10 МПа на медьсодержащих катализаторах с циркуляцией газа турбоциркуляционными машинами.

Таблица 5

Показатели работы трехфазной и двухфазной установок синтеза метанола (1800 т/сут)

Показатель	Тип установки	
	трехфазная	двухфазная
Давление, МПа	7,65	10,3
Объемная скорость газа, ч ⁻¹	4000	6000
Отношение циркуляционного газа к исходному	1:1	5:1
Концентрация метанола на выходе, %	14,5	5,0
Мощность потребляемая аппаратурой	957	4855
Термический КПД, %	97,9	86,3

На рис. 11 приведена технологическая схема производства метилового спирта на низкотемпературном катализаторе. Природный газ под давлением 3 МПа после подогревателя 1 и очистки от серосодержащих соединений в аппаратах 2 и 3 смешивается с паром и оксидом углерода (IV) в соотношении $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2 = 1:3,3:0,24$. Смесь поступает в трубчатый конвертор 4, где на никелевом катализаторе при 850—870°С происходит пароуглекислотная конверсия, и конвертированный газ направляется в котел-утилизатор 5. Теплота газа используется для получения пара высоких параметров, а также в теплообменнике 6 для подогрева питательной воды, направляемой в котёл-утилизатор. Дальнейшее охлаждение и сепарация выделившейся воды проводится в аппарате воздушного охлаждения 7 и сепараторах 8. Свежую газовую смесь сжимают компрессором 9 до 5 МПа, смешивают с циркуляционным газом и подают в теплообменники 10 и 11. Нагретая до 210—230°С за счет теплоты реакционных газов смесь поступает в колонну 12, где осуществляется синтез метанола. Реакционные газы, выходя из колонны и отдавая свою теплоту исходной газовой смеси, направляются через холодильник-конденсатор 13 в сепаратор 14. Здесь полученный спирт-сырец отделяется от непрореагировавших газов, которые циркуляционным компрессором дожимаются до давления исходного газа и возвращаются в процесс. Метанол-сырец собирают в сборник 15, очищают от примесей и подвергают ректификации.

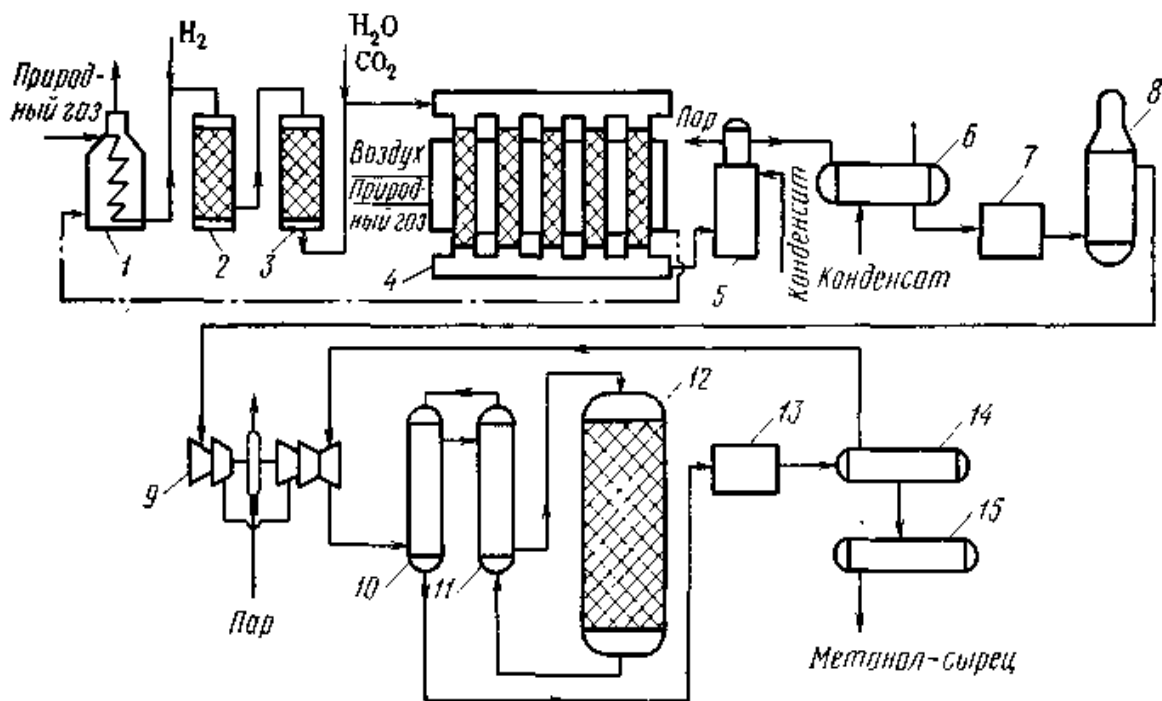


Рис. 11. Технологическая схема производства метилового спирта на низкотемпературном катализаторе под давлением 5 МПа

- 1 — подогреватель природного газа; 2 — реактор гидрирования органической серы; 3 - адсорбер сероводорода; 4 — трубчатый конвертор метана; 5 — котел-утилизатор; 6 — теплообменник; 7 — воздушный холодильник; 8 — сепаратор; 9 — компрессор; 10, 11 — теплообменники; 12 — колонна синтеза метанола; 13— холодильник-конденсатор; 14 — сепаратор; 15 — сборник метанола-сырца

В метаноле-сырце главными примесями являются диметиловый эфир и вода, в целом же в нем обнаружено около 50 органических кислородсодержащих соединений разных классов. Общее содержание микропримесей обычно меньше 1 % (масс.) в основном это спирты $C_2—C_6$.

Исходя из требований к продукту разрабатывается технология разделения метанола-сырца с использованием не только ректификации, но и химической доочистки метанола от непредельных соединений и даже адсорбции.

На рис. 12 приведена схема синтеза метанола с агрегатом мощностью 300 – 400 тыс. т в год под давлением 9 МПа из газа, полученного конверсией метана в трубчатых печах.

Смесь исходного и циркуляционного газов подогревается до температуры начала реакции в рекуперационном теплообменнике 6 и поступает в паровой подогреватель 5. Последний используется при разогреве реактора и при нарушениях технологического режима. Нагретый до 205 – 225 °С циркуляционный газ направляется в шахтный реактор синтеза 7, в котором на медьсодержащем катализаторе протекает процесс образования метанола.

Поддержание температуры по слоям катализатора в реакторе осуществляется вводом холодного газа.

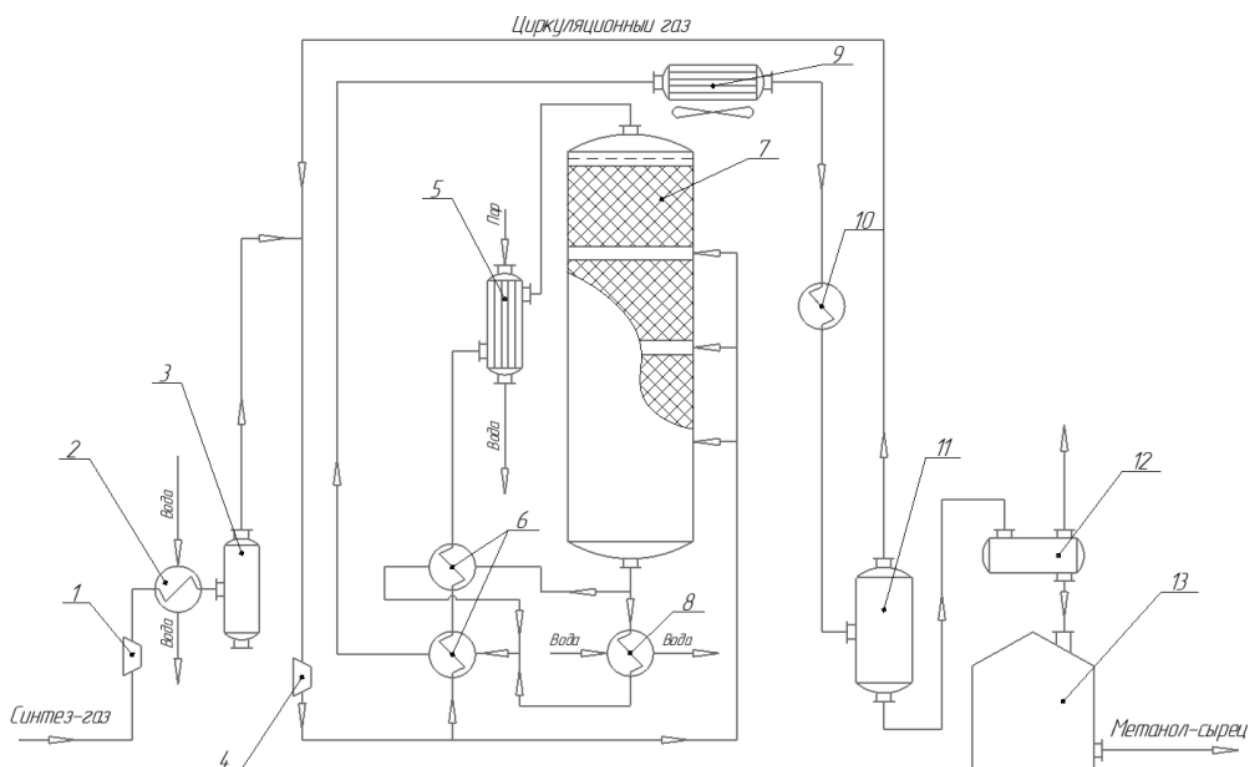
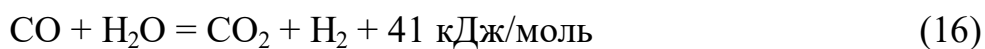
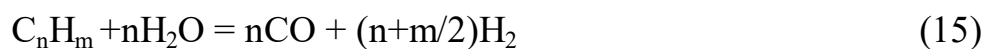


Рис. 12. Технологическая схема производства метилового спирта на низкотемпературном катализаторе под давлением 9 МПа

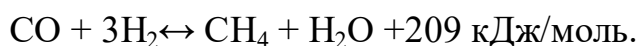
1, 4 – компрессоры; 2, 10 – холодильники; 3, 11 – сепараторы; 5 – подогреватель; 6 – теплообменники; 7 – реактор; 8 – подогреватель конденсата; 9 – воздушный холодильник, 12 – сборник, 13 – хранилище метанола-сырца.

В схеме синтеза метанола под давлением 9 МПа применяется менее активный, но более термостойкий катализатор, чем в схеме под давлением 5 МПа.

Если в составе сырья для получения синтез-газа содержится много тяжелых гомологов метана, приводящих к ускоренному закоксуыванию катализатора, то в схему процесса получения синтез-газа включают реактор предварительного риформинга (предриформер) (рис. 13), в котором при температуре до 600 °С проводят паровую конверсию тяжелых гомологов метана в метан и частично в синтез-газ по реакциям:



а также реакции 8:



Кроме того, использование предриформера увеличивает тепловую эффективность самого конвертора (риформера) природного газа. Использование предриформинга для повышения производительности установки парового риформинга без увеличения ее размеров - это хорошо отработанная технология.

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.

Основные недостатки традиционных установок связаны с технологией получения синтез-газа:

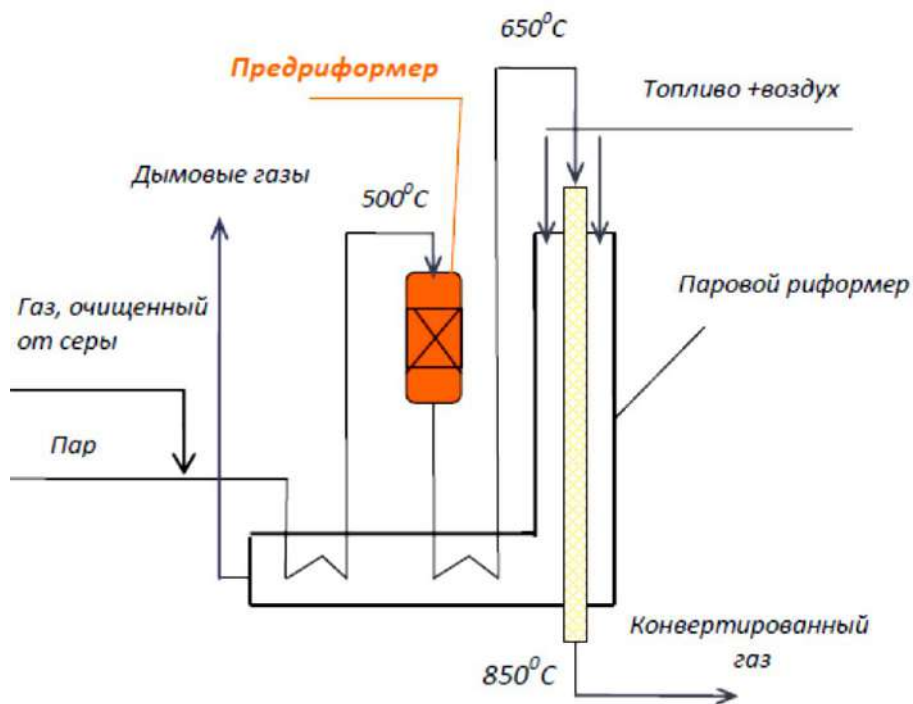
- высокие энергетические затраты на нагрев природного газа для проведения сильно эндотермической реакции, вследствие чего термический КПД установок невысок;

- большой расход химочищенной воды для обеспечения отношения пар/газ в диапазоне 2÷5;

- низкие давления процесса парового риформинга углеводородных газов, поэтому для последующего каталитического синтеза метанола, протекающего при более высоких давлениях, необходимо компримирование (повышение давления) синтез-газа.

Для устранения недостатков классической технологии компаниями «Toyo Engineering», «Methanol Casale», «Johnson Matthey» (ICI), «Lurgi», «Toyo Engineering», «Haldor Topsoe» разработаны технологии автотермического риформинга (АТР)⁶, комбинирующие технологии эндотермической паровой конверсии метана и экзотермического парциального окисления. Использование технологии АТР позволяет получать требуемое для синтеза углеводородов соотношение $H_2:CO$ в одном реакторе.

⁶ В настоящее время технология «Haldor Topsoe» - SynCOR™ Топсе



а



б

Рис. 13. Установка парового риформера с предриформером для производства синтез-газа
а- схема, б- фото

Например, в установках с использованием предриформинга и независимого реактора АТР «Haldor Topsoe» оптимизированы тепловые балансы, обеспечено регулирование объемного состава синтез-газа, уменьшено соотношение пар/газ до 0,6, что позволило снизить на 10% капитальные

затраты на получение синтез-газа [17]. Парциальное окисление углеводородных газов в установках АТР носит вспомогательный характер и применяется только для обогрева реакторов парового риформинга (нагрева реакционной смеси). Реактор АТР может действовать при более высоком давлении, чем обычная печь, что позволяет экономить на необходимости компрессии на следующих этапах процесса.

В компании Toyo Engineering применение схемы с реактором «TAS –R», позволило увеличить силу реакции парового риформинга в адиабатических условиях с помощью разделения предриформера на два реактора и возврата технологического газа в конвекционную зону установки для промежуточного дополнительного нагревания (рис. 14).

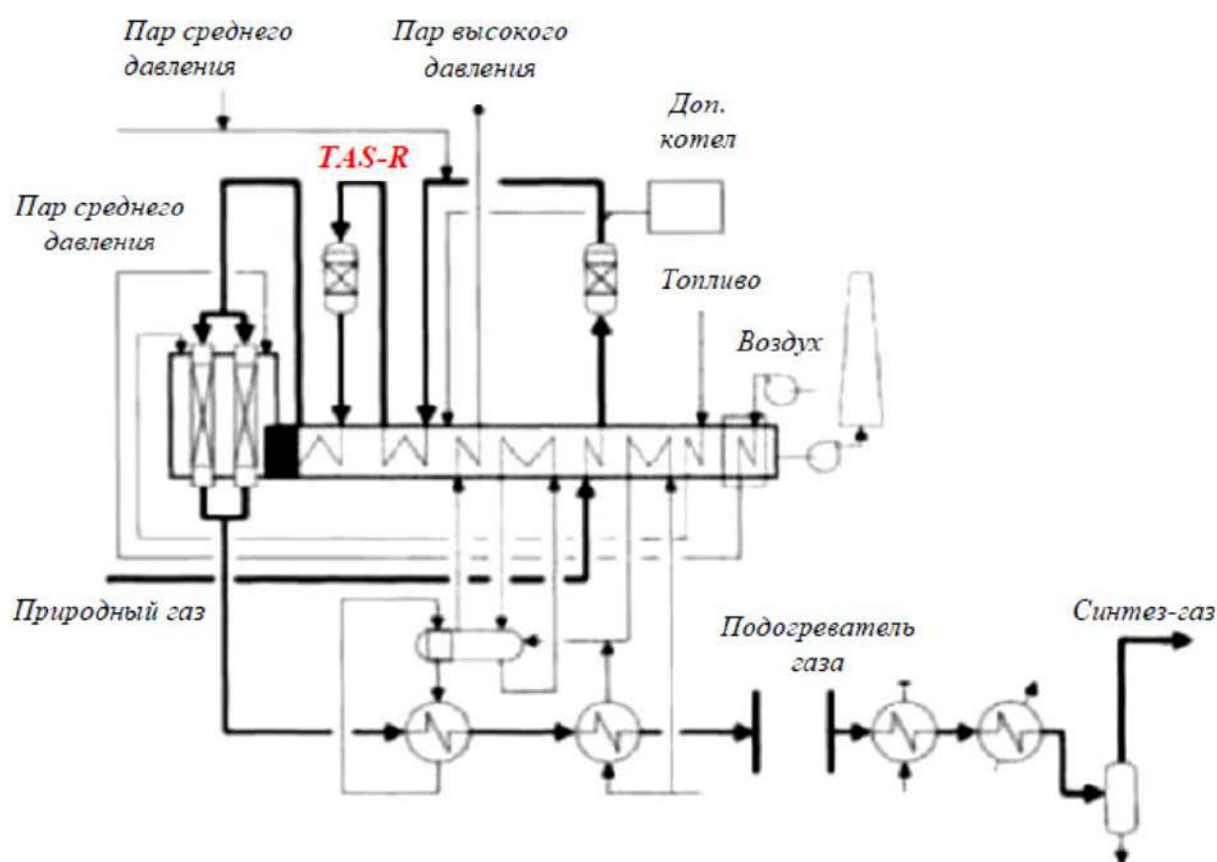


Рис. 14. Схема получения синтез-газа с использованием «TAS –R» (Toyo Engineering)

На рис. 15 представлена схема процесса производства метанола на основе АТР (Haldor Topsøe). В этой технологической схеме также используется предриформер.

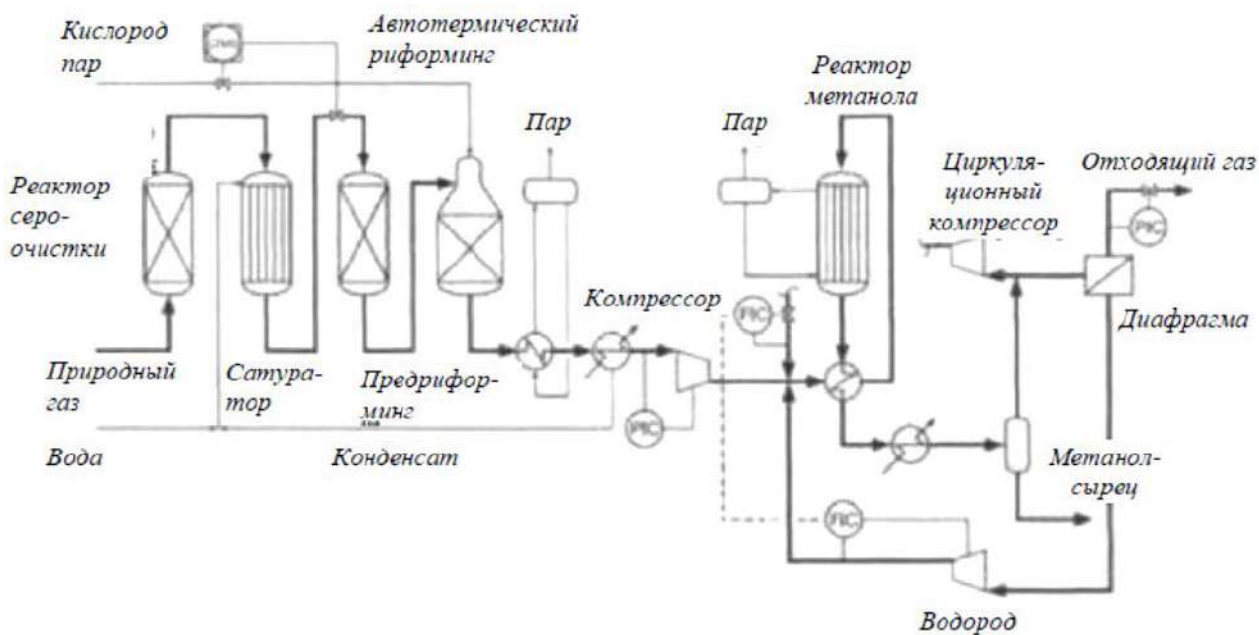


Рис. 15. Схема синтеза метанола на основе автотермического риформинга (Topsøe)

Поступающий природный газ сначала десульфурится и насыщается паром. Затем технологический газ подвергается предриформингу и повторному нагреванию до 610-650 °С 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 очень реактивный синтез-газ.

Часто реактор АТР устанавливают после парового риформера, для доконверсии непрореагировавшего метана и снижения соотношения H_2/CO (вторичный риформинг-secondary reforming) (рис. 16).

В данном варианте температура конверсии первичного парового риформера более низкая, чем если бы он был один. Температура синтез-газа на выходе из него составляет порядка 780 °С (что позволяет повысить срок службы реакторных труб), остаточное содержание метана при такой температуре составляет порядка 10 % об. Наличие вторичного риформинга подразумевает, что первичный паровой риформер будет работать со значительным проскоком непрореагировавшего метана. Обычно 35-45 % реакций конверсии происходят в первичном риформере. Как следствие паровой риформер работает при меньшем количестве воды и температуры. Такие условия приводят к снижению передаваемого тепла примерно на 60 %, и к снижению веса труб на 75-80 % по сравнению с отдельно стоящим риформером.

Для повышения эффективности производства отходящие газы производства метанола в ряде технологических схем используются в качестве топливного газа в отделении паровой конверсии природного газа.

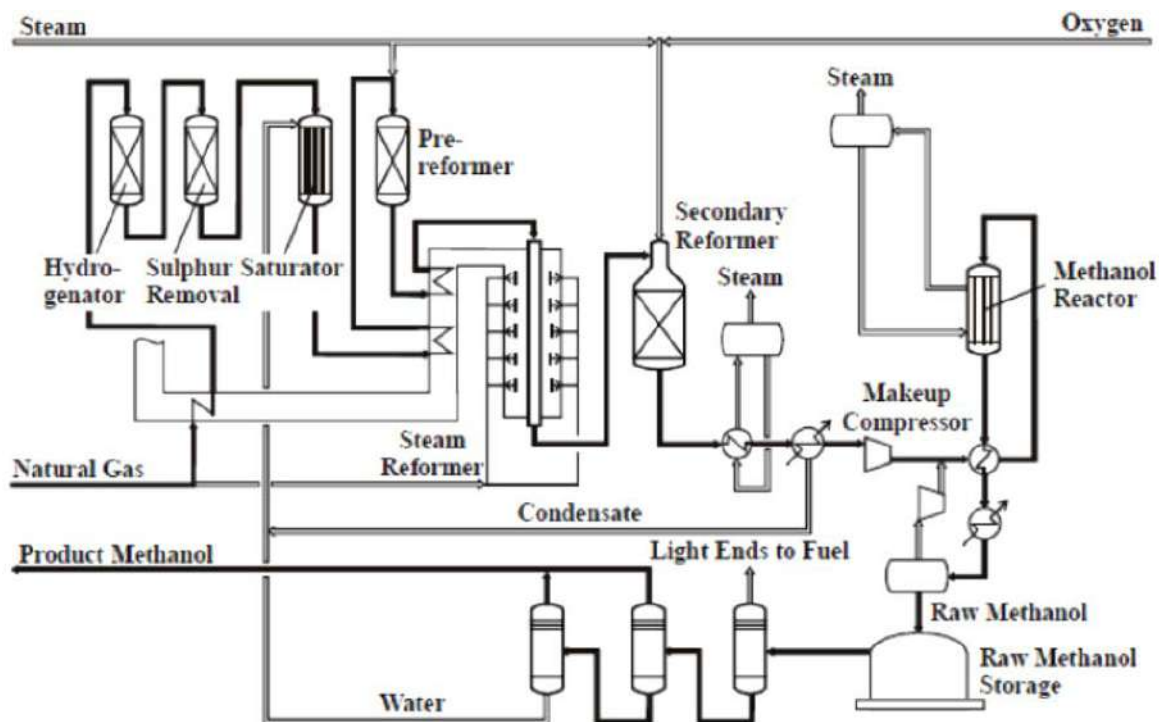


Рис.16. Технологическая схема двухстадийного риформинга в производстве метанола

Одним из перспективных направлений является использование непрореагировавшего водорода в качестве сырья в других производствах. Повысить экономические показатели можно также за счет разработки технологических схем, позволяющих получать одновременно несколько продуктов. Для комплексной переработки природного газа необходима разработка технологий, объединяющих получение продуктов производств первой и второй групп. Например, метанол – водород, метанол – аммиак, высшие спирты – водород, высшие спирты – аммиак, синтез Фишера – Тропша – водород, синтез Фишера – Тропша – аммиак и т. д. [18,19, 20]. Значительно уменьшить энергозатраты позволяет безциркуляционная схема синтеза метанола [21].

Метанол – токсичный продукт, обладающий достаточно низкой добавленной стоимостью; поэтому его транспортировка на большие расстояния нежелательна и производство целесообразно совмещать с одним из процессов его вторичной переработки в ценные химические продукты или компоненты моторных топлив. В связи с этим, в настоящее время существует значительный спрос на применение модульного, малотоннажного производства метанола, которое позволяло бы задействовать небольшие источники сырья, особенно в отдаленных районах, где отсутствует полноценная инфраструктура и логистика (например, при добыче нефти остро стоит проблема утилизации попутных нефтяных газов), В таких производствах акцент делается на простоте технологической схемы и надежности оборудования и снижении экологических рисков [22, 23, 24].

3.5. Реакторы синтеза метанола

Основным аппаратом производства метилового спирта из окиси углерода и водорода является реактор (колонна) синтеза. Их обычно изготавливают из высоколегированной стали, хорошо сопротивляющейся коррозионному действию H_2 и CO, или из низколегированных конструкционных сталей с футеровкой стенок медью или ее сплавами.

Конструкция реактора зависит, главным образом, от способа отвода тепла и принципа осуществления процесса синтеза.

В современных технологических схемах используются в основном реакторы трех типов:

- адиабатические реакторы с несколькими слоями катализатора, в которых съем тепла и регулирование температуры обеспечивается подачей холодного газа между слоями катализатора;

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

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

Для производства низкого и среднего давления используются колонны **шахтного типа**. В них катализатор засыпают по всей высоте аппарата беспорядочно, навалом. Особое внимание в таких реакторах уделяют теплосъему, так как медьсодержащие катализаторы по сравнению с цинк – хромовыми значительно более чувствительны к колебаниям температуры. В шахтных реакторах температурный режим регулируют с помощью холодных байпасов, вводимых через специальные распределительные устройства равномерно по всей высоте катализаторной зоны.

При высоком давлении используется колонна синтеза **насадочного типа**. Наибольшее распространение получили адиабатические реакторы с несколькими сплошными слоями катализатора. В этих реакторах с полочными насадками теплообменные устройства отсутствуют, а для регулирования температуры подают холодный синтез-газ между слоями катализатора. Полочная насадка *несовмещенного типа* (рис. 17 а) проста по конструкции. Газ после теплообменника через центральную трубу насадки поступает на катализатор и проходит последовательно все полки с катализатором. После каждой полки, кроме последней, предусмотрен ввод холодного газа для регулирования и поддержки оптимальной температуры в колонне. Профиль температуры в таком реакторе ступенчатый: повышение в целом связано с экзотермическим тепловым эффектом реакции синтеза, а снижение обусловлено подачей холодного газа.

Более эффективной является колонна с полочной насадкой *совмещенного типа* (рис.17 б). Газ подогревается до температуры начала реакции непосредственно в одной поковке с катализаторной коробкой. Оптимальную

температуру поддерживают подачей холодного газа. Температурный режим в данном варианте более стабильный.

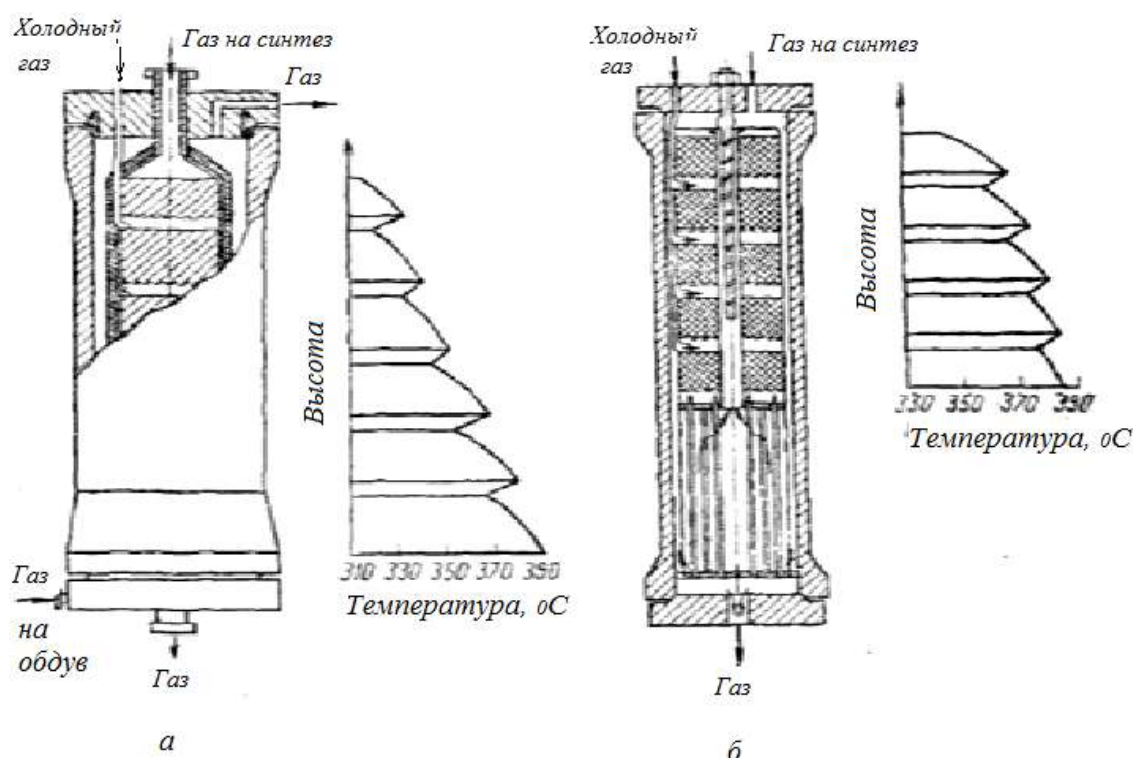


Рис.17. Колонны синтеза с полочной насадкой:
 а – несовмещенная; б – совмещенная;

В **трубчатых** реакторах (рис. 18) катализатор находится в трубках, охлаждаемых кипящей водой.

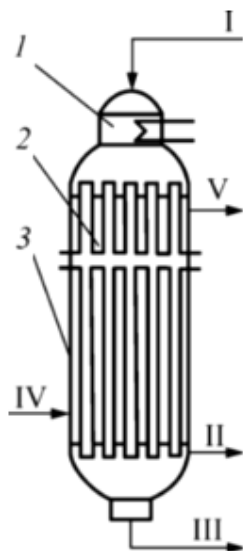


Рис. 18. Трубчатый реактор с неподвижным слоем катализатора
 1 – паровой подогреватель; 2 – трубчатый пучок с катализатором; 3 – корпус реактора;
 I – синтез-газ; II – продукты синтеза на охлаждение и конденсацию; III – твердый парафин; IV – пар; V – отработанный пар

Тепло реакционных газов используют для подогрева исходной смеси. В таких реакторах генерируется около 1 т пара высокого давления на 1 т метанола и достигается высокий эксергетический КПД. Недостатком является высокая металлоемкость аппарата, в котором на реакционное пространство (трубы) приходится лишь небольшая часть общего объема.

Преимущества синтеза при низком давлении можно наиболее полно реализовать в трубчатых реакторах с водяным охлаждением фирмы Lurgi Mineraloltechnik (эти реакторы уже много лет эксплуатируют в промышленном синтезе Фишера — Тропша). Реакторы низкого давления в сочетании с имеющимися в настоящее время арматурой и приборами могут быть изготовлены на мощность 2500—5000 т метанола в сутки.

В изотермическом реакторе Linde (рис. 19 а) пучок охлаждающих труб, утоплен в слой катализатора (рис. 19 б) [25].

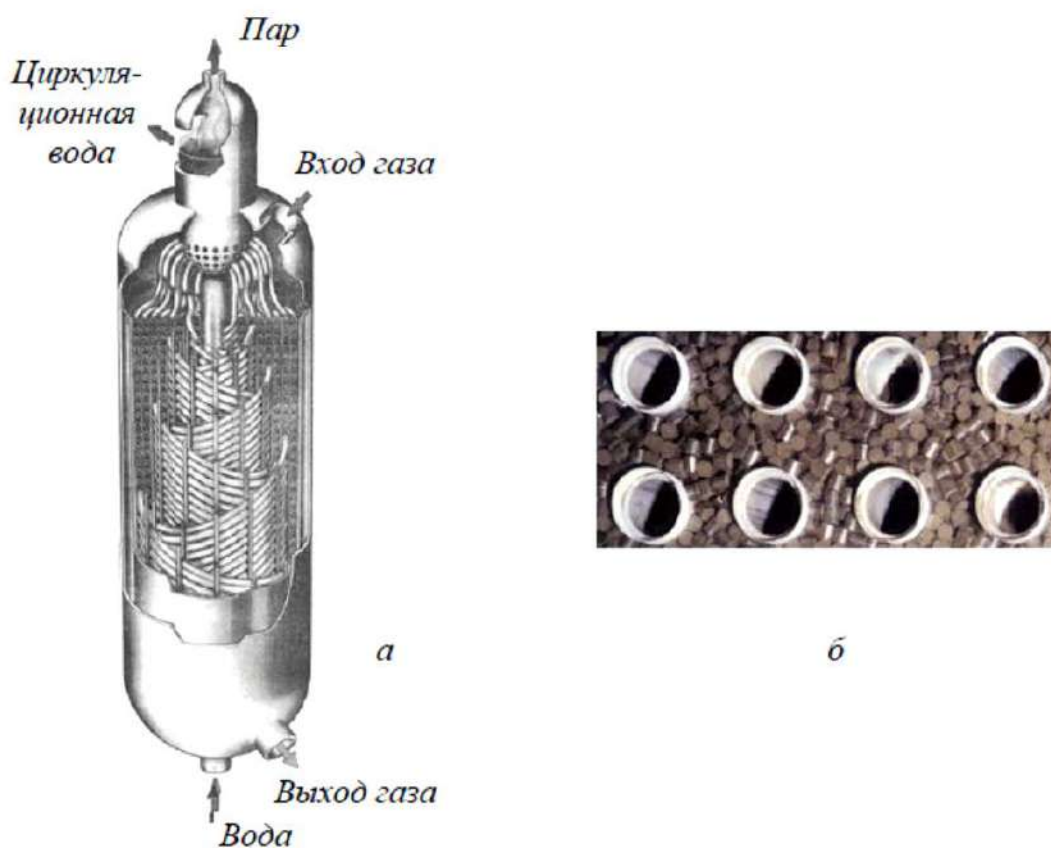


Рис. 19. Трубчатый реактор Linde

а - схема, б - фото охлаждающих труб, утопленных в слое катализатора

Температура в зоне реакции легко регулируется давлением образующегося пара. Интенсивный теплообмен в частицах катализатора достигнут перекрестным течением потоков, значительно уменьшающих требуемую поверхность теплообмена. Изотермический реактор Linde имеет наибольший объем катализатора в реакторном объеме для изотермических реакторов. Из-за гибкого расположения труб в связке, могут быть допустимы большие местные и временные температурные градиенты, что позволяет производить быстрые

процедуры запуска и приостановки реактора. При загрузке катализатора, связка труб ограничивает свободное падение частиц катализатора, поэтому их физическое повреждение минимизировано. Производительность реактора синтеза метанола, в зависимости от условий процесса, может достигать до 4 000 т/день.

Один из сравнительно недавних способов проведения реакции синтеза метанола - синтез в трехфазной системе (рис. 20) [16].

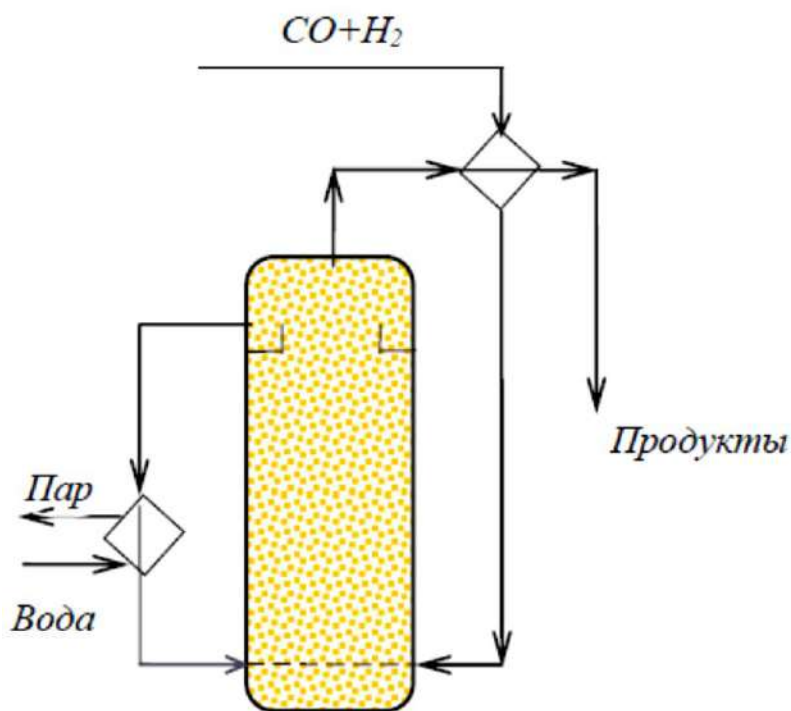


Рис. 20. Схема реактора для синтеза в трехфазной системе

Процесс осуществляют путем барботирования синтез-газа через жидкую фазу инертного углеводорода с суспензированным в ней гетерогенным катализатором. Тепло реакции отводят за счет циркуляции жидкости через парогенератор или при помощи внутренних теплообменников с кипящим водным конденсатом. Метанол (и часть углеводорода) уносятся не превращенным синтез-газом, их тепло используют для подогрева исходного газа.

Преимущество этого способа состоит в более благоприятном для синтеза состоянии равновесия при жидкофазной реакции, что позволяет достигнуть концентрации метанола в реакционном газе 15%(об.) вместо 5%(об.) при обычном синтезе, доведя степень конверсии синтез-газа до 35 вместо 15%. При этом снижаются рециркуляция газа и энергетические затраты. Пар высокого давления, получаемый при утилизации тепла, используют для привода турбокомпрессоров, а пар с турбин расходуют на конверсию углеводородов в синтез-газ и ректификацию продуктов.

Низкий выход метанола в колоннах, используемых в циклических схемах (за один проход – от 3 до 5 % об.⁷), связан с тем, что конструкции колонн не позволяют снимать выделяющееся тепло при более высоких выходах метанола.

В результате проведенных исследований были разработаны две колонны синтеза с повышенным до 10% (об.) выходом метанола [27].

В обеих колоннах для снижения движущей силы процесса на первом слое катализатора в исходный газ впрыскивается метанол в количестве, обеспечивающем концентрацию метанола 5% (об.). Движущая сила процесса – это разница между равновесной концентрацией метанола и текущим значением его концентрации. Состав исходного синтез-газа поддерживается таким, чтобы равновесная концентрация метанола не превышала 10% (об.).

В насадочной колонне (рис. 21) синтез-газ подогревается в рекуперативном циркуляционном теплообменнике до температуры 150–170 °С.

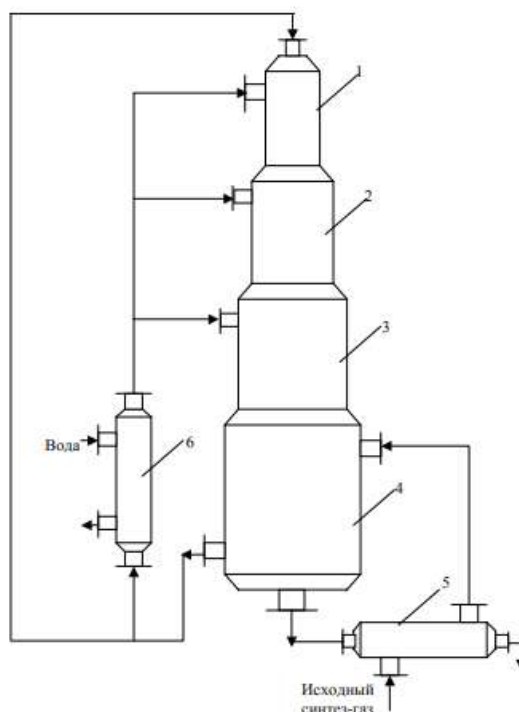


Рис.21. Вариант колонны синтеза метанола насадочного типа
1, 2, 3, 4 – слои катализатора со встроенными пластинчатыми теплообменниками; 5 – рекуперативный теплообменник; 6 – холодильник

Выходящий из колонны синтез-газ поступает во встроенный пластинчатый теплообменник четвертого слоя катализатора, где нагревается до температуры 215 °С. Далее газ разделяется на два потока. Наименьший поток смешивается с метанолом и поступает на вход первого слоя. Большой поток

⁷ 5% (об.) получены только в одной колонне, разработанной фирмой «КАЗАЛЕ ИМС», за счет поддержания квазиизотермического режима встроенными пластинчатыми теплообменниками [26].

направляется в холодильник, где остужается до температуры 150–170 °С и поступает во встроенные пластинчатые теплообменники первого, второго и третьего слоев катализатора.

Газ на выходе первого слоя с концентрацией около 10% (об.) смешивается с газом, поступающим из встроенного теплообменника первого слоя. Газ, поступающий на вход второго слоя, будет иметь концентрацию метанола – 5% (об.) и температуру 230 °С. Газ, выходящий из второго и третьего слоев катализатора, смешивается с газом, выходящим из встроенных пластинчатых теплообменников соответственно второго и третьего слоев, за счет чего поддерживается необходимая концентрация метанола и температура синтез-газа последующих слоев. Таким образом, на каждом слое катализатора образуется до 5% (об.) метанола.

Количество катализатора в каждом последующем слое больше, так как количество синтез-газа, проходящего через него, увеличивается по сравнению с предыдущим слоем. Количество катализатора в слое определяется постоянством оптимальной объемной скорости газа 10^4 с^{-1} .

Концентрация метанола в синтез-газе, выходящего из колонны, составляет 10% (об.).

Реактор синтеза метанола типа «матрешка» состоит из нескольких слоев катализатора (рис. 22).

Каждая катализаторная коробка представляет собой два цилиндра различного диаметра. Цилиндр с меньшим диаметром установлен соосно внутри цилиндра с большим диаметром. Катализатор засыпается между стенками цилиндров. Катализаторные коробки всех четырех слоев катализатора установлены в корпусе реактора по типу «матрешки» и охлаждаются холодным синтез-газом, проходящим между их стенками.

Синтез-газ подогревается до температуры начала химической реакции и разделяется на количество потоков, равное количеству слоев катализатора. В первый поток впрыскивается метанол в количестве, обеспечивающим получение на первом слое катализатора не более 5 % (об.) продукта при достижении равновесия. Синтез-газ после первого слоя катализатора смешивается со вторым потоком свежего синтез-газа.

Расход и температура второго потока поддерживаются такими, чтобы на входе в слой катализатора температура синтез-газа была равной температуре начала протекания реакции, то есть 210 – 220 °С, а концентрация метанола обеспечивала образование 5 % (об.) продукта при достижении равновесия на выходе из слоя катализатора. Для всех последующих слоев при выборе расхода и температуре свежего синтез-газа, поступающего на вход, соблюдаются те же условия, что и для второго слоя.

Для обеспечения съема тепла в реакторе типа «матрешка» расстояние между стенками слоя катализатора не должна превышать 100 мм. Объем катализатора в слое определяется объемной скоростью синтез-газа 10^4 с^{-1} .

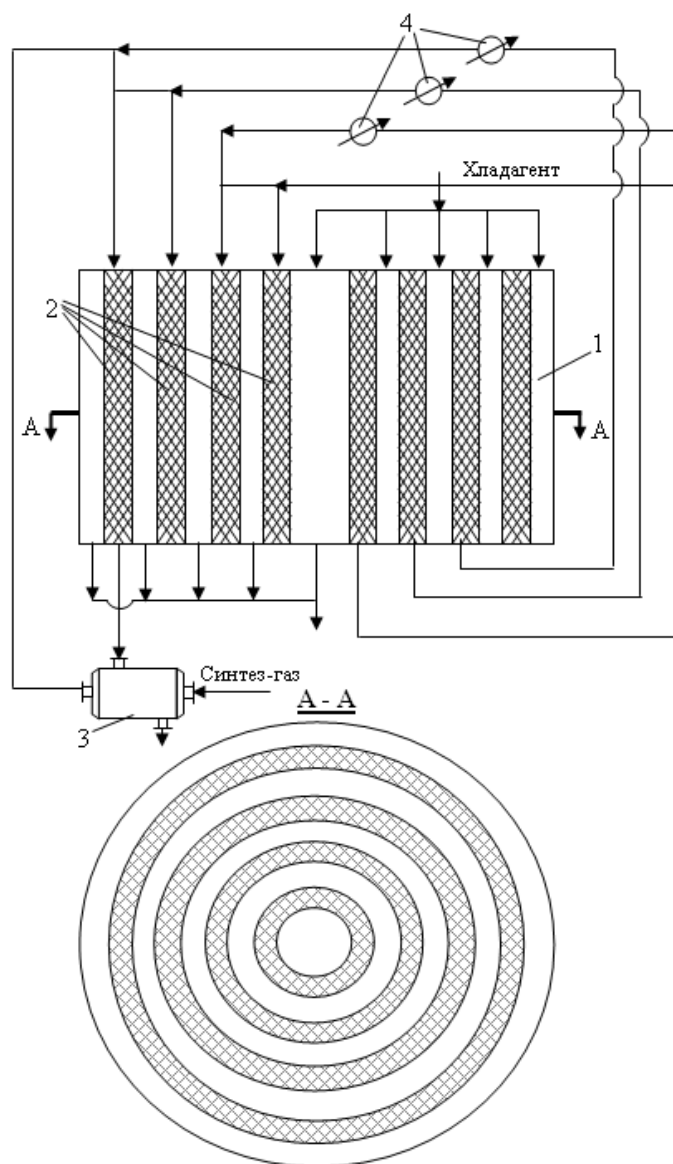


Рис.22. Колонна синтеза метанола типа «матрешка»

1 – реактор; 2 – слои катализатора; 3 – рекуперативный теплообменник; 4 – холодильник для поддержания температур синтез-газа на входе в слои катализатора

Горизонтальный реактор. Компания «Метанол Казале» разработала горизонтальную многополочную конструкцию с промежуточным охлаждением, (рис. 23, 24) [26] для ситуаций, где требуется рекуперировать тепло реакции паром при давлении, пригодном для ректификации продукта.

В колонне синтеза установлены четыре катализаторные корзины, промежуточные теплообменники и котлы. Каждая катализаторная корзина состоит из:

– решетки, которая покрыта проволочной сеткой с целью удерживания катализатора; она фиксируется стенками аппарата и центральной опорой;

- двух стенок, обеспечивающих боковое удержание катализатора на концах полки;
- защитного экрана в виде секторов, размещенного сверху катализатора;
- вертикального цилиндрического контейнера, включающего теплообменник, вставленный непосредственно в стенку, которая разделяет две последовательные полки.

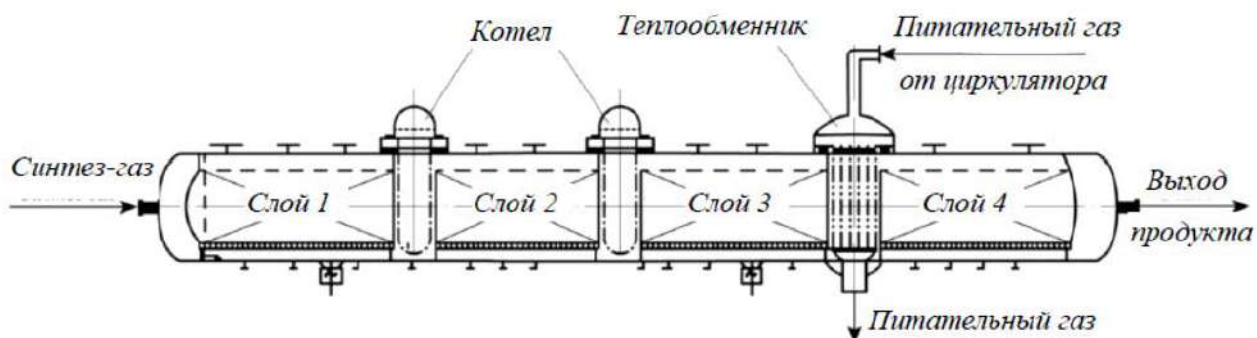


Рис.23. Горизонтальная колонна синтеза по проекту Казале



Рис.24. Контур синтеза метанола в ОАО «Тольяттиазот»

Модульная конструкция реактора позволила изменять конфигурацию колонны в отношении как количества полок, так и средств для охлаждения газа между полками. Например, промежуточное охлаждение может производиться котлами-утилизаторами, подогревом природного газа или другими способами.

Главной проблемой на стадии синтеза метанола является поддержание температурного режима, так как основные реакции происходят с выделением

тепла, а используемый низкотемпературный катализатор разрушается с повышением температуры.

Поэтому модернизация стадии синтеза в производстве метанола направлена на совершенствование теплообменных процессов и оборудования, также на использование более современных реакторов, поддерживающих изотермический режим [28, 29]. Проектируются также и другие перспективные виды реакторов: с псевдооживленным слоем катализатора, пузырьковые, мембранные и т.д. [5, 16, 30, 31].

Стабильная эксплуатация производства метанола при заданной мощности может быть обеспечена при непрерывной работе не только колонны синтеза, но и всего оборудования: компрессоров, которые предназначены для создания необходимого давления и циркуляции непрореагировавших газов, холодильников-конденсаторов, теплообменного оборудования, сепараторов, абсорберов [32].

4. ТЕСТЫ. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

Для самостоятельной подготовки к контролю знаний по теоретическому материалу рекомендуется сначала ответить на вопросы теста (уровень 1), затем дать развернутые ответы на контрольные вопросы (уровень 2).

Тесты

- Основным видом сырья для промышленного производства метанола является:
 - коксовый газ
 - отходы нефтепереработки
 - твердое топливо
 - природный газ
- Какое описание соответствует метанолу?
 - прозрачная, бесцветная, легковоспламеняющаяся жидкость с низкой температурой кипения
 - прозрачная, желтая, ядовитая жидкость с ярко выраженным запахом спелых яблок
 - прозрачная, голубая летучая жидкость без запаха
 - прозрачная, бесцветная, трудно воспламеняющаяся, ядовитая жидкость
- Укажите верное утверждение: существуют методы получения метанола из:
 - биомассы, CO_2 , этилена, отходов нефтепереработки
 - целлюлозных источников, природного газа, формальдегида
 - метилформиата, CO_2 , этилена, синтез-газа
 - метана, коксового газа, твердого топлива
- Реакция промышленного получения метанола, схема которой $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$, является:
 - обратимой, некаталитической, эндотермической
 - необратимой, каталитической, экзотермической
 - обратимой, каталитической, экзотермической
 - необратимой, каталитической, эндотермической
- Катализаторами синтеза метанола из синтез-газа **НЕ** являются
 - $\text{ZnO-CuO-Al}_2\text{O}_3$
 - $\text{CuO} + \text{ZnO}$
 - V_2O_5
 - $\text{ZnO-CuO-Cr}_2\text{O}_3$
 - Pd с Pt
 - CuO
- Сколько CH_3OH (об.%) обычно содержится в газовой смеси, выходящей из реактора синтеза метанола

- а. 30-50
- б. 3-5
- в. 90-99
- г. 1-2
- д. 100

7. В промышленном синтезе для увеличения выхода метанола по реакции $2\text{H}_2 + \text{CO} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + 90,8 \text{ кДж/моль}$ используют:

- а. снижение температуры, увеличение давления, избыток водорода
- б. увеличение температуры, увеличение давления, избыток водорода
- в. снижение температуры, уменьшение давления, избыток CO
- г. снижение температуры, увеличение давления, стехиометрическое соотношение между H_2 и CO.

8. Температура процесса синтеза метанола составляет

- а. 100-150 °C
- б. 200 °C
- в. 250-420 °C
- г. 500 °C

д. зависит, главным образом, от активности применяемого катализатора

9. Максимальное давление, применяемое в промышленных синтезах, составляет, МПа:

- а. нормальное
- б. 40
- в. 10
- г. 5
- д. 20

10. Причинами ограничения давления являются

- а. снижение выхода метанола
- б. уменьшение скорости основной реакции
- в. ускорение побочных реакций
- г. увеличение затрат на компрессию газа
- д. термическая стабильность катализаторов

11. Укажите причину увеличения скорости реакции в присутствии катализатора

- а. изменяется фазовый состав реагентов
- б. уменьшается энергия активации реакции
- в. увеличивается движущая сила процесса
- г. увеличивается константа равновесия
- д. изменяется температурный режим

12. Для достижения наилучших температурных условий синтеза метанола при низком давлении наиболее эффективны

- а. шахтные реакторы
- б. реакторы "кипящего слоя"
- в. насадочный реактор

г. форсуночная печь

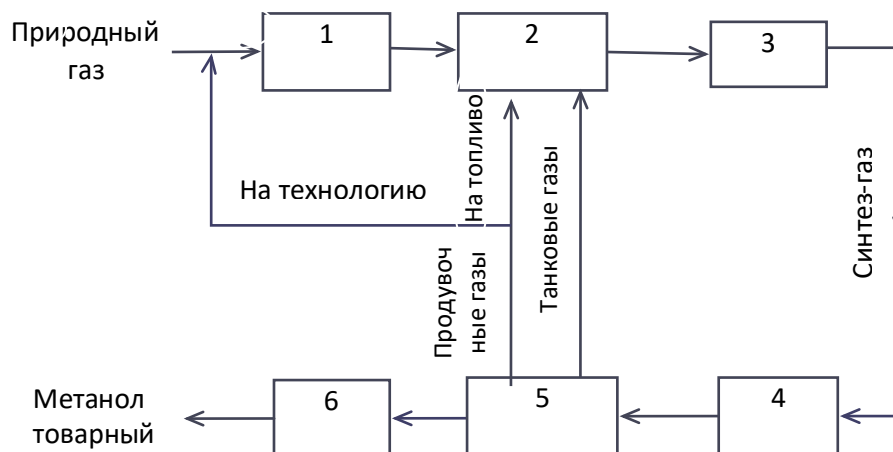
13. В технологической схеме производства метанола для компремирования и циркуляции газа используют

- а. абсорберы
- б. компрессоры
- в. электрофилтры
- г. контактные аппараты
- д. насосы

14. В технологической схеме производства метанола для осушки газа используют

- а. сепараторы
- б. компрессоры
- в. электрофилтры
- г. абсорберы
- д. холодильники- конденсаторы
- е. насосы

15. В каком элементе функциональной схемы осуществляется компрессия синтез-газа



- а. 1
- б. 2
- в. 3
- г. 4
- д. 5
- е. 6

16. В каком элементе функциональной схемы (см. выше) осуществляется конверсия природного газа

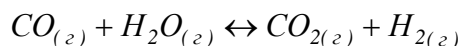
- а. 1
- б. 2
- в. 3
- г. 4
- д. 5
- е. 6

Контрольные вопросы

1. Дайте краткую характеристику основных физических и химических свойств метанола.
2. Современная ситуация на рынке метанола. Тенденции развития в производстве метанола в России и за рубежом.
3. Какие виды сырья используются для получения метанола?
4. Сферы применения и структура потребления метанола.
5. Опишите традиционные способы конверсии природного газа в синтез-газ.
6. Назовите способы получения синтез-газа с применением комбинации традиционных способов, в чем их преимущество?
7. Реакции, протекающие при синтезе метанола из синтез-газа.
8. Влияние давления на выход метанола
9. Влияние температуры на процесс синтеза метанола
10. Влияние состава исходной газовой смеси на степень превращения оксидов углерода и на равновесную концентрацию метанола в продуктах синтеза.
11. Выбор объемной скорости газовой смеси при синтезе метанола.
12. Катализаторы синтеза метанола.
13. Изобразите и поясните классическую принципиальную схему производства метанола.
14. Опишите технологическую схему производства метанола на низкотемпературном катализаторе под давлением 5 и 9 МПа
15. С какой целью в схему процесса получения синтез-газа включают предриформер?
16. Перечислите основные недостатки традиционных установок получения метанола.
17. Пути устранения этих недостатков.
18. Необходимость и возможности развития малотоннажного производства метанола.
19. Основное оборудование в производстве метанола. Назовите типы используемых реакторов.
20. Дайте характеристику реакторам шахтного и насадочного типа.
21. Дайте характеристику трубчатым реакторам.
22. Опишите принцип синтеза метанола в трехфазной системе. Какие преимущества имеет этот способ?
23. Опишите способы повышения содержания метанола в газовой смеси на выходе за один проход через колонну синтеза.
24. Опишите горизонтальную многополочную конструкцию реактора с промежуточным охлаждением.
25. Перспективные направления развития технологии производства метанола.

5. ПРИМЕРЫ РАСЧЕТОВ

Пример 5.1. При конверсии СО, протекающей по уравнению



исходный газ имел следующий состав (об.%): CH_4 -0,5; N_2 – 19,0; H_2 – 52,0, CO -21; CO_2 – 7,5. Константа равновесия реакции при заданных условиях 5,55.

Рассчитать:

а) количество водяного пара, необходимого для процесса, если содержание СО в сухом конвертированном газе не должно превышать 3,5 об.%;

б) равновесную степень превращения СО.

Расчет вести на 100 м^3 газа указанного состава.

Решение. Обозначим объем оставшегося после конверсии СО через y . Выразим объемы остальных компонентов в конвертированном газе с учетом их стехиометрических соотношений в процессе реакции и внесем в табл.6.

Общий объем конвертированного газа составит

$$V_k = y + 7,5 + (21 - y) + 52 + (21 - y) + 19 + 0,5 = (121 - y) \text{ м}^3.$$

По условию задачи предельное содержание СО в сухом конвертированном газе 3,5%.

Составим пропорцию

$$\begin{array}{l} \text{если } y = 3,5 \%, \\ \text{то } (121 - y) = 100 \%, \end{array}$$

отсюда $y = 4,1 \text{ м}^3$.

Таблица 6

Исходные данные и выражения для расчетов к примеру 5.1.

Вещество	Исходный газ	Конвертированный газ	
	м^3	м^3	м^3
СО	21,0	y	4,1
CO_2	7,5	$7,5 + (21 - y)$	24,4
H_2	52,0	$52 + (21 - y)$	68,9
N_2	19,0	19	19
CH_4	0,5	0,5	0,5
Итого	100	$(121 - y)$	116,9

Найдем количество взятого для реакции пара (H_2O). Пусть оно будет z . В момент равновесия объем пара составит: $z - (21 - y) = z - (21 - 4,1) = z - 16,9$.

Запишем выражение для константы равновесия (в данном случае $K_p = K_c$):

$$K_c = \frac{C_{CO_2}^* C_{H_2}^*}{C_{CO}^* \cdot C_{H_2O}^*} = \frac{68,9 \cdot 24,4}{4,1(z - 16,9)} = 5,5$$

откуда $z = 91 \text{ м}^3$.

Степень превращения CO:

$$x_{CO} = (n_{CO,0} - n_{CO}^*) / n_{CO,0} = (V_{CO,0} - V_{CO}^*) / V_{CO,0} = (21 - 4,1) / 21 = 0,8 (80\%)$$

Ответ: $V(H_2O) = 4,1 \text{ м}^3$, $x_{CO} = 0,8$.

Пример 5.2. Определить равновесное содержание окиси углерода в равновесной смеси, полученной в процессе газификации каменного угля водяным паром при температурах $t_1 = 500^\circ\text{C}$ и $t_2 = 700^\circ\text{C}$, если известно, что $\lg(p_{H_2O}/p_{CO}p_{H_2})$ соответственно равны 1,67 и -0,13 при $P = 10,1 \cdot 10^4 \text{ Па}$ (1 ат).

Решение. Процесс газификации каменного угля водяным паром можно представить уравнением: $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$.

Запишем выражение для константы равновесия реакции

$$K_p = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}}{P_{H_2O}}$$

Обозначим равновесное содержание CO в равновесной смеси через y . Тогда содержание водорода в равновесной смеси будет такое же - y , а H_2O - все остальное, т.е. $1 - 2y$. Подставим в выражение K_p :

$$K_p = \frac{(y)^2}{1 - 2y}$$

Найдем значения K_p :

500°C : $\lg(p_{H_2O}/p_{CO}p_{H_2}) = 1,67$ или $\lg(1/K_p) = 1,67$, тогда $K_p = 0,0214$,

700°C : $\lg(p_{H_2O}/p_{CO}p_{H_2}) = -0,13$ или $\lg(1/K_p) = -0,13$, тогда $K_p = 1,349$,

Составим уравнения и решим их.

При 500°C :

$$K_p = \frac{(y)^2}{1 - 2y} = 0,0214 \Rightarrow y = 0,126;$$

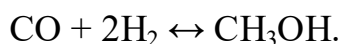
При 700°C :

$$K_p = \frac{(y)^2}{1-2y} = 1,349 \Rightarrow y = 0,431.$$

Ответ: при 500°C 12,6 (об.%), при 700°C 43,1 (об.%).

Пример 5.3. При синтезе метанола равновесное содержание CH_3OH 24,2% (об.) ($t = 350^\circ\text{C}$, $P=30$ МПа). Соотношение $\text{H}_2:\text{CO}$ в исходной смеси составляет 4:1. Рассчитать состав смеси в момент равновесия и константу равновесия.

Уравнение реакции синтеза



Решение. Примем количество смеси в момент равновесия 1 моль. По условию в 1 моль равновесной смеси будет содержаться 0,242 моль CH_3OH . На долю не прореагировавших H_2 и CO приходится $1 - 0,242 = 0,758$ моль.

На образование метанола израсходовано (моль) в соответствии со стехиометрией реакции $\text{CO} - 0,242$, $\text{H}_2 - 2 \cdot 0,242 = 0,484$, всего 0,726.

Было взято исходной смеси: $0,758 + 0,726 = 1,484$ моль, в том числе CO $1,484:5=0,297$; H_2 $1,484 \cdot 4/5=1,187$.

Состав смеси в момент равновесия (табл. 7).

Таблица 7

Состав смеси в момент равновесия

Компонент	Количество n, моль	Парциальное давление $p = n \cdot P$
CH_3OH	0,242	$0,242 \cdot 30$
CO	$0,297 - 0,242 = 0,055$	$0,055 \cdot 30$
H_2	$1,187 - 0,484 = 0,703$	$0,703 \cdot 30$

Константа равновесия

$$K_p = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}^2} = \frac{0,242 \cdot 30}{0,055 \cdot 30 \cdot 0,703^2 \cdot 30^2} = 9,8 \cdot 10^{-2}.$$

Ответ: $K_p = 9,8 \cdot 10^{-2}$.

5.1. Расчеты балансов

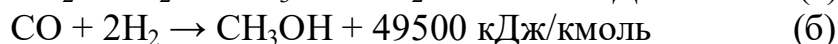
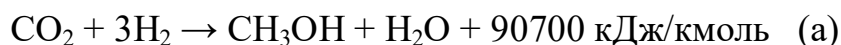
Для выполнения заданий на составление балансовых расчетов могут потребоваться дополнительные данные из справочной литературы, например, [33]. Также можно воспользоваться справочными таблицами, приведенными в Приложении.

Расчет материального и теплового балансов реактора синтеза метанола

Задание. Рассчитать материальный и тепловой балансы реактора синтеза метанола.

Исходные данные для расчета:

Синтез метанола протекает по реакциям



Мощность установки 450 тыс. тонн в год (335 рабочих дней);

Составы входящего в реактор и выходящего из него потоков представлены в табл. 8.

Таблица 8

Состав материальных потоков

Компонент	Содержание φ_i , мол. %	
	Входящий поток	Выходящий поток
CO ₂	3,00	1,51
CO	3,82	0,37
N ₂	2,23	2,49
H ₂ O	0,10	2,02
CH ₄	23,2	26,22
CH ₃ OH	0,32	6,15
H ₂	67,25	61,15
Ar	0,08	0,09

Схема движения материальных потоков представлена на рис. 25.

Температура потока на входе составляет 200 °С; на выходе - 230 °С.

Потери тепла в реакторе 3% от прихода.

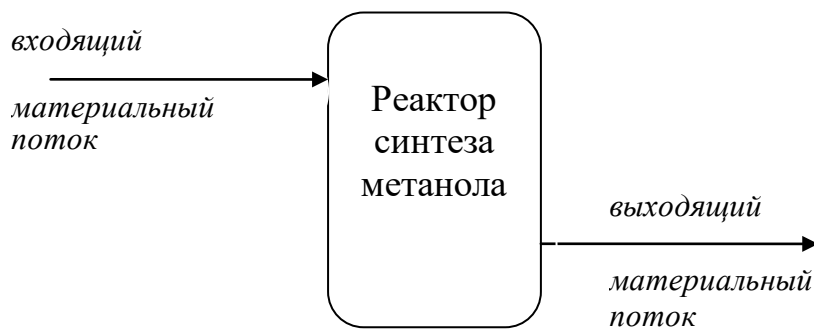


Рис.25. Схема материальных потоков реактора синтеза метанола

Расчет материального баланса

Часовая производительность реактора по метанолу:

$$\Pi_{\text{метанол}} = 450000000/335 \cdot 24 = 55970 \text{ кг/ч}$$

$$\text{или } N_{\text{метанол}} = \Pi_{\text{метанол}} / M_{\text{метанол}} = 55970/32 = 1749,06 \text{ кмоль/ч.}$$

Расход

Рассчитаем мольный расход компонентов $N_i^{\text{ВЫХ}}$ (кмоль/ч) по формуле:

$$N_i^{\text{ВЫХ}} = \frac{N_{\text{метанол}}}{\Phi_{\text{метанол}}} \Phi_i$$

где $N_{\text{метанол}}$ – мольный расход метанола, кмоль/ч;

$\Phi_{\text{метанол}}$ – мольная концентрация метанола на выходе (задано), %.

Φ_i – мольная концентрация i -го компонента на выходе (задано), %.

и массовый часовой расход компонентов $G_i^{\text{ВЫХ}}$ (кг/ч) по формуле:

$$G_i^{\text{ВЫХ}} = N_i^{\text{ВЫХ}} \cdot M_i$$

где G_i – массовый расход i -го компонента, кг/ч;

M_i – молярная масса i -го компонента, кг/кмоль.

Молярные массы компонентов представим в табл. 9

Таблица 9

Молярные массы компонентов газовой смеси

Компонент	CO ₂	CO	N ₂	H ₂ O	CH ₄	CH ₃ OH	H ₂	Ar
M _i , кг/кмоль	44	28	28	18	16	32	2	40

Например, для CO₂ :

$$N_{\text{CO}_2}^{\text{ВЫХ}} = \frac{N_{\text{метанол}}}{\Phi_{\text{метанол}}} \varphi_{\text{CO}_2} = \frac{1749,06}{6,15} \cdot 1,51 = 429,44$$

$$G_{\text{CO}_2}^{\text{ВЫХ}} = N_{\text{CO}_2}^{\text{ВЫХ}} \cdot M_{\text{CO}_2} = 429,44 \cdot 44 = 18895,54.$$

Результаты расчета занесем в табл.10 (заполняем постепенно, внося результаты по мере выполнения расчета).

Таблица 10

Материальный баланс реактора синтеза метанола

Компонент	Приход				Расход			
	$N_i^{\text{ВХ}}$ кмоль/ч	$\varphi_i^{\text{ВХ}}$, мол. % (дано)	$G_i^{\text{ВХ}}$, кг/ч	$\omega_i^{\text{ВХ}}$, мас. %	$N_i^{\text{ВЫХ}}$, кмоль/ч	$\varphi_i^{\text{ВЫХ}}$, мол. % (дано)	$G_i^{\text{ВЫХ}}$, кг/ч	$\omega_i^{\text{ВЫХ}}$, мас. %
CO ₂	960,0	3,00	42240,0	16,1	429,4	1,51	18895,5	7,2
CO	1222,4	3,82	34227,2	13,0	105,2	0,37	2946,4	1,1
N ₂	713,6	2,23	19980,8	7,6	708,2	2,49	19828,4	7,5
H ₂ O	32,0	0,10	576,0	0,2	574,5	2,02	10340,4	3,9
CH ₄	7424,0	23,2	118784,0	45,1	7456,9	26,22	119311,5	45,4
CH ₃ OH	102,4	0,32	3276,8	1,2	1749,1	6,15	55970,0	21,3
H ₂	21520,0	67,25	43040,0	16,4	17391,1	61,15	34782,1	13,2
Ar	25,6	0,08	1023,8	0,4	25,6	0,09	1023,8	0,4
Итого		100,0	263148	100		100,0	263098	100

Приход

Пусть массовый расход аргона в приходной и расходной части одинаковый:

$$G_{\text{Ar}}^{\text{ВЫХ}} = G_{\text{Ar}}^{\text{ВХ}} = 1023,84 \text{ кг/ч или } 25,6 \text{ кмоль/ч.}$$

исходя из этого рассчитаем мольный расход компонентов $N_i^{\text{ВХ}}$ (кмоль/ч) по формуле:

$$N_i^{\text{ВХ}} = \frac{N_{\text{Ar}}}{\varphi_{\text{Ar}}} \varphi_i$$

и массовый часовой расход компонентов $G_i^{\text{ВХ}}$ (кг/ч) по формуле:

$$G_i^{\text{ВХ}} = N_i^{\text{ВХ}} \cdot M_i$$

Например, для CO_2 :

$$N_{\text{CO}_2}^{\text{вх}} = \frac{25.6}{0,08} \cdot 3 = 960,0$$

$$G_{\text{CO}_2}^{\text{вх}} = N_{\text{CO}_2}^{\text{вх}} \cdot M_{\text{CO}_2} = 960,0 \cdot 44 = 42240,0.$$

Результаты расчета занесем в табл. 10.

Массовую концентрацию ω_i (масс.%) в приходной и расходной части рассчитаем по формуле:

$$\omega_i = \frac{G_i}{G_{\text{общ}}} \cdot 100.$$

Например, для CO_2 :

$$\omega_{\text{CO}_2}^{\text{вх}} = \frac{G_{\text{CO}_2}^{\text{вх}}}{G_{\text{вх}}^{\text{общ}}} \cdot 100 = \frac{42240}{263148} \cdot 100 = 16,1\%.$$

$$\omega_{\text{CO}_2}^{\text{вых}} = \frac{G_{\text{CO}_2}^{\text{вых}}}{G_{\text{вых}}^{\text{общ}}} \cdot 100 = \frac{18895,54}{263098} \cdot 100 = 7,2\%.$$

Результаты расчета ω_i также внесем в табл. 10.

Невязка материального баланса составила 0,02% (Допустимая невязка баланса в инженерных расчетах составляет не более $\pm 0,5\%$).

Расчет теплового баланса

Приход теплоты

$$Q^{\text{прих}} = Q_p + Q_{\text{ф}}^{\text{вх}}$$

где Q_p – тепловой эффект экзотермических химических реакций, протекающих в реакторе;

$Q_{\text{ф}}^{\text{вх}}$ – физическое тепло веществ, поступающих в реактор;

1) Количество тепла, образующееся в результате химических реакций (а и б):

$$Q_p(a) = N_{\text{CO}_2}(a) \cdot \Delta H(a) = (960 - 429,44) \cdot 90700 = 48121792 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_p(b) = N_{\text{CO}}(b) \cdot \Delta H(b) = (1222,4 - 105,23) \cdot 49500 = 55299915 \text{ кДж/ч};$$

где $N_{\text{CO}_2}(a)$ - количество CO_2 , прореагировавшего по реакции а,

$N_{\text{CO}}(b)$ - количество CO , прореагировавшего по реакции б,

ΔH - тепловой эффект реакций.

$$Q_p = 48121792 + 55299915 = 103868680 \text{ кДж/ч}.$$

2) Физическое тепло веществ, поступающих реактор, рассчитаем по формуле:

$$Q_{\phi,i}^{BX} = c_i \cdot N_i^{BX} \cdot T^{BX}$$

где c_i – молярная теплоемкость вещества при данной температуре, кДж/кмоль·К;

N_i^{BX} - мольный расход вещества, кмоль/ч;

T^{BX} – температура вещества на входе в реактор, К.

Температура потока на входе в реактор составляет 200 °С (473 К).

Теплоемкости исходных веществ при данной температуре можно взять из табл. П5 приложения или для более точного определения рассчитать по формулам

$$c_p = a + bT + cT^2 + dT^3$$

Результаты расчетов теплоемкостей исходных веществ, поступающих в реактор, приведены в табл. 11.

Таблица 11

Результаты расчета молярных теплоемкостей реагентов при $T = 473$ К

Вещество	Коэффициенты уравнения $c_p = f(T)$				c_p , Дж/моль·К
	a	b	c	d	
H ₂	27,28	$3,26 \cdot 10^{-3}$	$0,502 \cdot 10^5$	-	29,05
N ₂	27,87	$4,27 \cdot 10^{-3}$	-	-	29,89
CH ₄	17,45	$60,46 \cdot 10^{-3}$	$1,117 \cdot 10^{-6}$	$-7,20 \cdot 10^{-9}$	45,54
CO	28,41	$4,10 \cdot 10^{-3}$	$-0,46 \cdot 10^5$	-	30,14
CO ₂	44,14	$9,04 \cdot 10^{-3}$	$-8,53 \cdot 10^5$	-	44,60
H ₂ O	30	$10,71 \cdot 10^{-3}$	$0,33 \cdot 10^5$	-	35,21
CH ₃ OH	15,28	$105,2 \cdot 10^{-3}$	$-31,04 \cdot 10^{-6}$	-	58,10

Физическое тепло веществ, поступающих реактор:

$$Q_{H_2} = 29,05 \cdot 21520 \cdot 473 = 295698788 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{N_2} = 29,89 \cdot 713 \cdot 473 = 10080372,6 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{CH_4} = 45,54 \cdot 7424 \cdot 473 = 159916078,1 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{CO} = 30,14 \cdot 1222,4 \cdot 473 = 174268803,3 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{CO_2} = 44,60 \cdot 960 \cdot 473 = 20251968 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{H_2O} = 35,21 \cdot 32 \cdot 473 = 532938,6 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{CH_3OH} = 58,10 \cdot 102,4 \cdot 473 = 2814085,1 \text{ кДж/ч}.$$

Суммарное тепло, вносимое в реактор реагентами:

$$Q_{\phi}^{\text{вх}} = \sum_i Q_{\phi,i}^{\text{вх}} = 663563033,7 \text{ кДж/ч.}$$

Общее количество теплоты, поступающей в реактор:

$$Q^{\text{прих}} = Q_p + Q_{\phi}^{\text{вх}} = 103421707 + 663563033,7 = 766984740,7 \text{ кДж} = 766984,74 \text{ МДж}$$

Расход теплоты

$$Q^{\text{расх}} = Q_{\phi}^{\text{вых}} + Q_{\text{пот}}$$

где $Q_{\text{вых}}$ – физическое тепло покидающих реактор веществ (продуктов);

$Q_{\text{отв}}$ – тепло, которое необходимо подводить в систему или отводить из системы для обеспечения необходимого температурного режима процесса;

$Q_{\text{потерь}}$ – потери тепла в окружающую среду.

Физическое тепло веществ, покидающих реактор, рассчитаем по формуле:

$$Q_{\phi,i}^{\text{вых}} = c_i \cdot N_i^{\text{вых}} \cdot T^{\text{вых}}$$

Продукты реакции уходят с температурой 230°C (503 К).

Теплоемкости веществ, покидающих реактор при данной температуре можно взять из табл. П2 Приложения или рассчитать по вышеприведенной формуле.

Результаты расчета теплоемкостей веществ приведены в табл. 12.

Таблица 12

Результаты расчета молярных теплоемкостей веществ при $T = 503 \text{ К}$

Вещество	Коэффициенты уравнения $c_p = f(T)$				c_p , Дж/моль·К
	a	b	c	d	
H ₂	27,28	$3,26 \cdot 10^{-3}$	$0,502 \cdot 10^5$	-	29,12
N ₂	27,87	$4,27 \cdot 10^{-3}$	-	-	30,02
CH ₄	17,45	$60,46 \cdot 10^{-3}$	$1,117 \cdot 10^{-6}$	$-7,20 \cdot 10^{-9}$	47,23
CO	28,41	$4,10 \cdot 10^{-3}$	$-0,46 \cdot 10^5$	-	30,29
CO ₂	44,14	$9,04 \cdot 10^{-3}$	$-8,53 \cdot 10^5$	-	45,32
H ₂ O	30	$10,71 \cdot 10^{-3}$	$0,33 \cdot 10^5$	-	35,52
CH ₃ OH	15,28	$105,2 \cdot 10^{-3}$	$-31,04 \cdot 10^{-6}$	-	60,34

Физическое тепло веществ, покидающих реактор:

$$Q_{\text{H}_2} = 29,12 \cdot 17391,06 \cdot 503 = 254733116,6 \text{ кДж/ч;}$$

$$Q_{\text{N}_2} = 30,02 \cdot 708,16 \cdot 503 = 10693258,5 \text{ кДж/ч;}$$

$$Q_{\text{CH}_4} = 47,23 \cdot 7456,97 \cdot 503 = 177152924,6 \text{ кДж/ч;}$$

$$Q_{\text{CO}} = 30,29 \cdot 105,23 \cdot 503 = 1603270,6 \text{ кДж/ч;}$$

$$Q_{\text{CO}_2} = 45,32 \cdot 429,44 \cdot 503 = 9789497,1 \text{ кДж/ч;}$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 35,52 \cdot 574,44 \cdot 503 = 10264160,0 \text{ кДж/ч;}$$

$$Q_{\text{СНЗОН}} = 60,34 \cdot 1749,06 \cdot 503 = 53085755,0 \text{ кДж/ч.}$$

Суммарное тепло покидающих реактор веществ:

$$Q_{\text{ф}}^{\text{ВЫХ}} = \sum_i Q_{\text{ф},i}^{\text{ВЫХ}} = 517321982 \text{ кДж / ч}$$

Потери тепла в реакторе (3%):

$$Q_{\text{потерь}} = 0,03 \cdot 766984740,7 = 23009542,2 \text{ кДж/ч.}$$

$$Q_{\text{расх}} = Q_{\text{ф}}^{\text{ВЫХ}} + Q_{\text{пот}} = 517321982 + 23009542,2 = 540331524,6 \text{ кДж / ч}$$

Тепло, которое необходимо отводить из реактора для поддержания $T_{\text{ВЫХ}} = 503\text{К}$:

$$Q^{\text{ОТВ}} = Q_{\text{прих}} + Q_{\text{расх}} = 766984740,7 - 540331524,6 = 226653216 \text{ кДж / ч} = \\ = 226653,2 \text{ МДж / ч}$$

Тепловой баланс реактора синтеза метанола представлен в табл. 13.

Таблица 13

Тепловой баланс реактора синтеза метанола

Приход тепла	МДж/ч	%	Расход тепла	МДж/ч	%
Физическое тепло реагентов	663563,0	86,5	Физическое тепло продуктов	517322,0	67,4
Тепловой эффект экзотермических реакций	103421,7	13,5	Потери тепла в окружающую среду	23009,5	3,0
			Отводимое тепло	226653,2	29,6
Итого	766984,7	100	Итого	766984,7	100

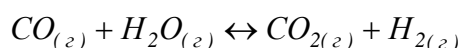
6. ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

Расчеты материальных и тепловых балансов требуют теоретических знаний о рассматриваемых процессах и практических навыков расчетов более простых частных задач. Поэтому, прежде, чем приступить к выполнению балансовых расчетов рекомендуется рассмотреть примеры (раздел 5) и выполнить в качестве тренировочных задания 6.1.1 - 6.1.4 данного раздела. С принципами и примерами основных технохимических расчетов, можно также дополнительно ознакомиться по источникам [34-40].

Для выполнения заданий на составление балансовых расчетов могут потребоваться дополнительные данные из справочной литературы, например, [33]. Также можно воспользоваться справочными таблицами, приведенными в Приложении, ссылки на которые указаны в тексте.

6.1. Расчетные задания (уровень 1)

6.1.1. При конверсии CO, протекающей по уравнению



исходный газ имел следующий состав (об.%): N₂ – 23,0; H₂ – 35,5; CO – 36,0; CO₂ – 5,5. Константа равновесия реакции при заданных условиях 0,281 (550 °С).

Рассчитать:

а) количество водяного пара, необходимого для процесса, если содержание CO в сухом конвертированном газе не должно превышать 2 об.%;

б) равновесную степень превращения CO.

Расчет вести на 100 м³ газа указанного состава.

6.1.2. Определить равновесное содержание окиси углерода в равновесной смеси, полученной в процессе газификации каменного угля водяным паром (уравнение реакции: $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$) при температурах $t_1 = 600^\circ\text{C}$ и $t_2 = 800^\circ\text{C}$, если известно, что $\lg(p_{H_2O}/p_{CO}p_{H_2})$ соответственно равны 0,616 и -0,901 при $P = 10,1 \cdot 10^4$ Па (1 ат).

6.1.3. При синтезе метанола по реакции $CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH$ и стехиометрическом соотношении H₂:CO равновесная концентрация метанола составляет 37,8 (об.)% ($t = 350^\circ\text{C}$, $P = 30$ МПа). Рассчитать равновесный состав смеси (в % об.) и константу равновесия. ($K_p = 11,8 \cdot 10^{-3}$).

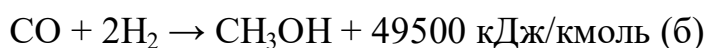
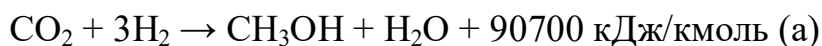
6.1.4. В реакторе протекает реакция окисления метана $CH_4 + 0,5O_2 = CH_3OH$. Реагенты загружают в мольном соотношении CH₄:O₂ = 9:1. Состав метансодержащего газа, % масс: метан — 95; азот — 5. Состав технического кислорода, % моль: кислород - 80; азот - 20. Рассчитать состав реакционной смеси в % мас., % моль и кмоль/м³ для конверсии кислорода, равной 80%.

6.2. Расчет материального и теплового балансов реактора синтеза метанола (уровень 2)

Задание. Составить материальный и тепловой балансы реактора синтеза метанола.

Исходные данные для расчета:

Синтез метанола протекает по реакциям:



Вариант 1		
Компонент	Содержание φ_i , мол. %	
	Входящий поток	Выходящий поток
CO ₂	2,27	0,79
CO	5,0	0,72
N ₂	2,23	2,51
H ₂ O	0,2	2,26
CH ₄	23,1	26,47
CH ₃ OH	0,4	6,55
H ₂	66,72	60,61
Ar	0,08	0,09
Производительность реактора по метанолу 1000 кг/мин		
Температура потока на входе составляет 230 °С; на выходе - 270 °С.		
Потери тепла в реакторе 3% от прихода.		

Вариант 2		
Компонент	Содержание φ_i , мол. %	
	Входящий поток	Выходящий поток
CO ₂	0,46	0,43
CO	17,23	15,7
N ₂ *	6,5	7,0
H ₂ O	0,1	0,4
CH ₄	8,36	8,6
CH ₃ OH	0,1	3,2
H ₂	67,25	64,67
*Массовый расход азота в приходной и расходной части принять одинаковым		
Мощность установки 450 тыс. тонн метанола в год (335 рабочих дней)		
Температура потока на входе составляет 210 °С; на выходе - 240 °С.		
Потери тепла в реакторе 2,5 % от прихода.		

Вариант 3		
Компонент	Содержание φ_i , мол. %	
	Входящий поток	Выходящий поток
CO ₂	3,0582	1,2879
CO	3,8193	0,2191
N ₂ *	2,2318	2,5088
H ₂ O	0,1023	2,2656
CH ₄	23,5	26,4663
CH ₃ OH	0,3174	6,5465
H ₂	66,8893	60,6148
Ar	0,0817	0,091
Производительность реактора по метанолу 60633,1 кг/ч		
Температура потока на входе составляет 200 °С; на выходе - 230 °С.		
Потери тепла в реакторе 3 % от прихода.		

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метанол (метиловый спирт) является одним из важнейших по значению и масштабам производства органическим продуктом, выпускаемым химической промышленностью.

Бурный рост производства метанола, наметившийся за последнее время в мире, обусловлен постоянно возрастающим многообразием сфер его применения. Основными факторами, способствующими росту рынка метанола является увеличение спроса на применение метанола в качестве топлива, рост использования метанола в производстве олефинов.

У российских производителей есть хорошие шансы на мировых рынках благодаря дешевому сырью и потенциалу роста экспорта, обусловленного тем, что доля России на мировом рынке метанола существенно ниже доли страны на мировом рынке газа.

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 стимулирует перевод предприятий метанола на природный газ. В настоящее время метанол производится в промышленных масштабах исключительно путем каталитической конверсии синтез-газа в соответствии с принципами метанольного процесса низкого давления (LP) (5-10 МПа). Основными преимуществами процессов низкого давления являются более низкие инвестиционные и производственные затраты, улучшенная эксплуатационная надежность и большая гибкость в выборе размера установки.

Несмотря на достигнутые успехи, производство метанола продолжает совершенствоваться и развиваться. Разрабатываются более активные и селективные катализаторы, а также совершенствуются цинк-хромовые катализаторы, методы получения и подготовки исходного технологического газа, модернизируются теплообменные процессы и оборудование, внедряются более современные реакторы, поддерживающие изотермический режим.

Учитывая важность метанола для народного хозяйства нашей страны, решение задач направленных на повышение эффективности производства этого продукта, являются актуальными и представляют большой научный и практический интерес.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Многообещающий спирт: Коммерсантъ -2019 [Электронный ресурс] – URL:<https://www.kommersant.ru/doc/4026273>
2. Караваев М.М., Леонов В.Е., Попов И.Г., Шепелев Е.Т. Технология синтетического метанола. – М.:Химия, 1984. – 240 с.
3. Общая химическая технология: Учебник для техн. вузов / А.М. Кутепов, Т.И.Бондарева, М.Г. Беренгартен. М.: Академкнига, 2004.-528с.: ил. - ISBN 5-94628-079-1.
- 4.Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: Учебник для вузов [Текст] / Н.Н. Лебедев. – М.: Химия, 1988. – 592 с.
- 5.Кемалов Р.А. Технологии получения и применения метанола/Р.А.Кемалов, А.Ф. Кемалов. – Казань: Казан. ун-т, 2016. – 167 с.
6. Хасин А. А., Загоруйко А. Н. Основные пути переработки природного газа в компоненты топлив и ценные химические продукты. Учебное пособие //Учебное пособие. Новосибирск: РИЦ НГУ. – 2016.-100 с.
7. Рынок метанола: текущая ситуация и перспективы: [Электронный ресурс]- URL: [file:///C:/Users/%D0%A1%D0%B2%D0%B5%D1%82%D0%BB%D0%B0%D0%BD%D0%B0/Downloads/ey-methanol-market-overview-october-2020-rus%20\(4\).pdf](file:///C:/Users/%D0%A1%D0%B2%D0%B5%D1%82%D0%BB%D0%B0%D0%BD%D0%B0/Downloads/ey-methanol-market-overview-october-2020-rus%20(4).pdf)
8. ТАСС [Электронный ресурс]- URL: <https://tass.ru/ekonomika/12615615>
9. «BusinesStat» готовые обзоры рынков: «Анализ рынка метанола в России в 2014-2018 гг, прогноз на 2019-2023 гг» [Электронный ресурс]- URL: <https://marketing.rbc.ru/research/40937/>
- 10.Иджагбуджи А. А. Прямая конверсия пропан-бутанового газа в метанол: дис. ... канд.техн. наук. Северодонецкий нац. университет им. Владимира Даля, Северодонецк, 2016. [Электронный ресурс]- URL: https://snu.edu.ua/docs/science/dissertation/dissertation_idjagbudgi.pdf
11. Смирнов А.Н., Крылова С.А., Сысоев В.И. Производство химических продуктов. Часть 1[Электронный ресурс]: учеб.пособие /А.Н. Смирнов, С.А. Крылова, В.И. Сысоев; ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова». – Электрон.текстовые дан. 3,1 Мб). – Магнитогорск : ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2018. – 1 электрон.опт. диск (CD-R). – Загл. с титул.экрана.
12. Макарян И. А. и др. Современные подходы к получению водорода из углеводородного сырья //Научный журнал Российского газового общества. – 2020. – №. 1. – С. 24.
13. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: Учебник для вузов [Текст] / Н.Н. Лебедев. – М.: Химия, 1988. – 592 с.
14. Волнина Э. А., Кипнис М. А. Современные взгляды на механизм синтеза метанола на Cu-содержащих катализаторах //Кинетика и катализ. – 2020. – Т. 61. – №. 1. – С. 107-118.

15. Ергазиева Г. Е. и др. Нанофазные медьсодержащие катализаторы конверсии CO и H₂ //ГОРЕНИЕ И ПЛАЗМОХИМИЯ. – 2020. – Т. 18. – №. 1. – С. 17-22.
16. Гимаева А. Р., Хасанов И. И. Обзор реакторов синтеза метанола и их характеристик //НефтеГазоХимия. – 2019. – №. 3-4.С.26-30.
17. Даль П.Ю. Технология автотермического риформинга для современных крупнотоннажных метанольных установок. / П.Ю. Даль, Т.С. Кристенсен и др. // Международная конференция «Азот и синтез-газ - 2014», Париж, 2014. - 14 с.
18. Мещеряков Г. В., Кишкинская М. А., Комиссаров Ю. А. Комплексная переработка природного газа в химической промышленности //Вестник Астраханского государственного технического университета. Серия: Управление, вычислительная техника и информатика. – 2013. – №. 2.С. 25-38.
19. Сосна М. Х., Заволокин К. А., Хаманова А. А. Повышение эффективности производства метанола путем утилизации продувочного газа //НефтеГазоХимия. – 2018. – №. 3.
20. Заволокин К А, Сосна М, Х., Соколинский Ю. А. Эксергетический анализ схем совмещенного производства метанол-аммиак-карбамида на базе утилизации продувочных газов // НефтеГазоХимия. - 2022.- №1-2.
21. Мещеряков Г. В. Схемы синтеза метанола без рецикла //Известия Тульского государственного университета. Естественные науки. – 2014. – №. 1-2. С. 142-147.
22. Комплексы получения метанола малой производительности: URL: <https://zaobt.ru/activities/kompleksy-polucheniya-metanola-maloj-proizvoditelnosti>
23. Ю.В. Загашвили, В.Н. Ефремов, А.М. Кузьмин, И.И. Лицинер Комплекс получения синтез-газа для малотоннажного производства метанола // НефтеГазоХимия. 2017. №1. С.19-28.
24. Дзакураев Темирлан Маратович УСТАНОВКА ПРОИЗВОДСТВА МЕТАНОЛА КАК СРЕДСТВО ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГАЗОДОБЫЧИ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ КРАЙНЕГО СЕВЕРА // E-Scio. 2022. №4 (67).
25. Инжиниринг Россия: URL: https://www.linde-engineering.ru/ru/process-plants/hydrogen_and_synthesis_gas_plants/gas_generation/isothermal_reactor/index.html
26. Орлов А.А., Хорьков А. С. Современные технологии производства метанола в разработках фирмы «Метанол Казале» // Газохимия. 2009. №6 (10). С. 18-26.
27. Мещеряков Г. В., Казаков А. И. Колонны синтеза метанола с повышенным выходом продукта //Башкирский химический журнал. – 2007. – Т. 14. – №. 4. – С. 47-50.
28. Кубота, Т. Кинетическое исследование синтеза метанола из диоксида углерода и водорода /Т. Кубота, К. Мори, В.А. Матышак//Прикладная металлоорганическая химия. – 2004. – № 15. – С. 121 – 126.
29. Черепнова, А.В. Синтез метанола в системе проточных реакторов./ А.В. Черепнова[и др]// Катализ и нефтехимия. – 2004. – №5-6. – С.69 – 72.

30. Мещеряков Г. В., Комиссаров Ю. А. Реакторы синтеза метанола с повышенным выходом продукта //Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – №. 9. – С. 132-139.
31. Хаджиев С. Н., Колесниченко Н. В., Ежова Н. Н. Slurry-технология в синтезе метанола (обзор) //Нефтехимия. – 2016. – Т. 56. – №. 2. – С. 95-95.
32. Хазеев А. А., Черепанова М. В. МОДЕРНИЗАЦИЯ СТАДИИ СИНТЕЗА В ПРОИЗВОДСТВЕ МЕТАНОЛА //Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2020. – №. 3.С.123-141.
33. Краткий справочник физико-химических величин, Изд. 10-е / Под ред. А. А. Равделя и А. М. Понаморевой. – С-Пб.: Химия, 2003. – 240 с.
34. Сборник задач по химической технологии: Учеб.пособие для студентов хим. и хим.-биол. спец. пед. ин-тов/И. И. Беляева, В. А. Трофимов, М. Ю. Тихвинская и др. — М.: Просвещение, 1982.—143 с.
35. Аранская, О.С. Сборник задач и упражнений по химической технологии и биотехнологии: учебное пособие / О.С. Аранская. – Минск: Университетское, 1989 . – 311 с. - ISBN 5-7855-0210-0.
36. Бесков С. Д. Техно-химические расчеты. – Рипол Классик, 2013.
37. Теоретические основы химической технологии : учеб.пособие/ А.Н. Смирнов, С.А. Крылова, В.И. Сысоев. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск.гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2018. 61 с.
38. Производство метанола. методические указания к курсовой работе по дисциплине "Общая химическая технология" для специальностей 240403, 240304. Часть 1 / Крылова С.А., Костина З.И., Волков А.И. - Магнитогорск, 2007. 19 с.
39. Общая химическая технология : учеб. пособие/Крылова С.А., Понурко И.В., Абдрахманов Р.Н. - ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова». - Электрон.текстовые дан.(1,45 Мб). -Магнитогорск: ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2017. -1 электрон.опт. диск (CD-R). -Загл. с титул.экрана.
40. Теоретические основы химико-технологических процессов [Электронный ресурс]: учеб. пособие/ Смирнов А.Н., Крылова С.А., Сысоев В.И. - ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова». – Электрон.текстовые дан.(2,81Мб). -Магнитогорск: ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2018. - 1 электрон. опт. диск (CD-R). – Загл. с титул.экрана.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1

Свойства метанола и технические требования по ГОСТ 2222-95

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 ³	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, °С	64,0-65,5	64,0-65,5
б) 99% продукта перегоняется в пределах, °С, 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

При использовании справочных таблиц (см. ниже) для расчета значения параметра y_x при промежуточной температуре $t_1 < t_x < t_2$, можно использовать уравнение линейной интерполяции:

$$y_x = y_1 + \frac{y_2 - y_1}{t_2 - t_1}(t_x - t_1)$$

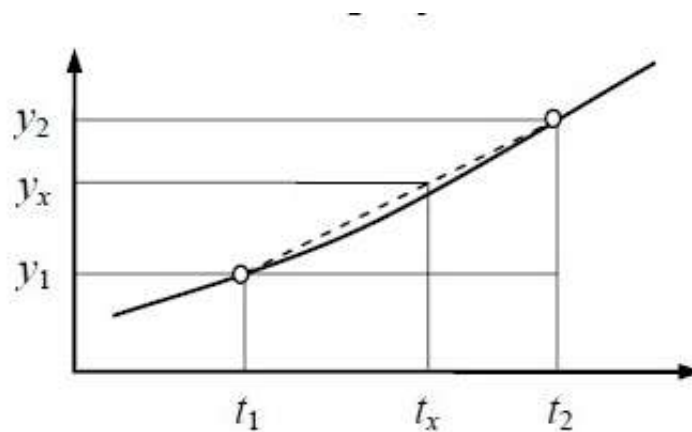


Рис. П1. Геометрическая интерпретация линейной интерполяции

Например, для расчета значения теплоемкости NO_2 при температуре 480°C (c_x), выпишем из табл. П5 значения теплоемкостей при температурах 400 и 500°C , $\text{кДж}/(\text{кмоль}\cdot\text{град})$:

$t, ^\circ\text{C}$	$c, \text{кДж}/(\text{кмоль}\cdot\text{град})$
$400 (t_1)$	$38,76 (c_1)$
$480 (t_x)$	$? (c_x)$
$500 (t_2)$	$40,07 (c_2)$

Определим c_x :

$$c_x = y_1 + \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}(t_x - t_1) = 38,76 + \frac{40,07 - 38,76}{500 - 400}(480 - 400) = 39,81 \text{ кДж}/(\text{кмоль}\cdot\text{град})$$

Теплофизические свойства метанола в зависимости от температуры

t, °C	Ps, кПа	ρ, кг/м³	μ·10⁶, Па·с	c, кДж/(кг·К)	r, кДж/кг	λ·10³, Вт/(м·К)	σ·10³, Н/м	Pr
-20	0,971	831	1114	2,32	1273	213	25,6	12,1
-10	2,019	822	923,0	2,35	1254	210	24,9	10,4
0	3,947	813	777,4	2,40	1236	207	24,1	9,00
10	7,308	804	664,4	2,45	1216	204	23,4	8,00
20	12,89	794	575,5	2,50	1196	201	22,6	7,20
30	21,78	785	504,4	2,56	1176	199	21,8	6,50
40	35,41	775	446,7	2,63	1155	196	21,0	6,60
50	55,62	765	399,5	2,70	1133	193	20,2	5,60
60	84,70	755	360,3	2,78	1111	190	19,3	5,30
70	125,4	744	327,6	2,87	1088	187	18,4	5,00
80	181,1	733	299,9	2,96	1064	185	17,5	4,80
90	255,6	722	276,4	3,05	1039	182	16,5	4,60
100	353,3	710	256,2	3,16	1013	179	15,6	4,50
110	479,4	698	238,8	3,26	985,2	176	14,6	4,40
120	639,3	685	223,6	3,38	956,5	173	13,6	4,40
130	839,5	672	210,4	3,50	926,2	170	12,5	4,30
140	1087	658	198,8	3,63	894,4	168	11,5	4,30
150	1389	643	188,6	3,76	859,9	165	10,4	4,30
160	1754	628	179,5	3,89	823,2	162	9,30	4,30
180	2710	593	164,2	4,19	739,9	156	7,00	4,40
200	4036	550	152,0	4,50	636,2	151	4,60	4,50

t – температура жидкости;

Ps – давление насыщенных паров;

ρ – плотность жидкости ;

μ – динамической коэффициент вязкости жидкости;

c – удельная массовая теплоемкость жидкости;

r – удельная теплота парообразования вещества;

λ – коэффициент теплопроводности жидкости;

σ – коэффициент поверхностного натяжения;

Pr – значение критерия Прандтля жидкости. $Pr = c \cdot \mu / \lambda$.

Продолжение приложения

Таблица ПЗ

Температура замерзания водных растворов метанола

Концентрация метанола (%)	<i>по массе</i>	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
	<i>по объему</i>	0	13	24	35	46	56	66	75	83	92	100
Температура замерзания	<i>°C</i>	0	-7	-18	-26	-40	-54	-71	-82	-87	-90	-98

Таблица П4

Температура вспышки водных растворов метанола

Концентрация метанола (%)	<i>по массе</i>	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
	<i>по объему</i>	0	13	24	35	46	56	66	75	83	92	100
Температура вспышки⁸	<i>°C</i>	-	54	43	35	29	24	21	16	12	12	12

⁸ Температура вспышки (flash point) - наименьшая температура летучего конденсированного вещества, при которой пары над поверхностью вещества способны вспыхивать в воздухе под воздействием источника зажигания, однако устойчивое горение после удаления источника зажигания не возникает

Продолжение приложения

Таблица П5

Средняя молярная теплоемкость некоторых газов от 0 до t⁰C
при нормальном давлении

Температура, °C	Значение средней молярной теплоёмкости <i>c</i> , кДж/(кмоль·град)							
	H ₂	O ₂	N ₂	CO	CO ₂	H ₂ O, H ₂ S	CH ₄	
0	28,8	29,3	28,4	28,42	37,7	32,5	33,4	
100	29,0	29,6	28,7	28,9	39,2	33,2	36,6	
200	29,1	30,1	29,0	29,2	440,6	33,8	39,8	
300	29,15	30,5	29,4	29,6	41,9	34,5	42,0	
400	29,2	30,9	29,6	29,9	43,2	35,1	45,5	
500	29,3	31,3	30,0	30,2	44,4	35,6	48,3	
600	29,4	31,8	30,3	30,5	45,5	36,0	50,9	
700	29,5	32,0	30,6	30,8	46,5	36,6	53,5	
800	29,6	32,3	30,8	31,2	47,5	37,5	55,8	
900	29,7	32,7	31,1	31,5	48,5	38,0	58,1	
Температура, °C	Значение средней молярной теплоёмкости <i>c</i> , кДж/(кмоль·град)							
	NO	NO ₂	NH ₃	SO ₂	SO ₃	Воздух	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂
0	28,5	37,20	34,7	41,2	47,52	28,6	39,4	46,2
100	29,0	34,68	36,2	42,4	53,04	29,0	42,1	47,8
200	29,5	36,06	37,8	43,5	56,64	29,3	48,6	49,6
300	29,9	37,42	39,4	44,7	59,68	29,7	53,3	51,3
400	30,3	38,76	40,8	45,8	62,56	30,0	57,9	53,0
500	30,6	40,07	42,3	46,6	64,96	30,3	62,5	54,4
600	31,0	41,78	43,7	47,5	67,04	30,6	67,0	56,0
700	31,3	42,63	45,1	48,5	68,96	30,9	71,7	57,4
800	31,6	43,86	46,4	49,3	70,64	31,2	76,3	58,7
900	31,9	45,08	47,6	50,0	72,08	31,4	82,0	60,0

Продолжение приложения

Таблица П6

Константы равновесия некоторых реакций

Температура, °C	$K_p = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}}$	$K_p = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}}{p_{H_2O}}$	$K_p = \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}^2}$	$K_p = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}$
500	$4,4016 \cdot 10^3$	0,021512	2,2019	4,8871
550	$2,2448 \cdot 10^{-2}$	0,077520	0,96592	3,45381
600	$9,4715 \cdot 10^{-2}$	0,24179	0,46357	2,55284
650	0,340925	0,66776	0,23992	1,95859
700	1,07266	1,6618	0,13237	1,54923
750	3,00907	3,7830	0,077154	1,25719
800	7,64633	7,9688	0,047156	1,04217
850	17,8366	15,698	0,030336	0,88010
900	38,6164	29,166	0,019845	0,75529
950	78,3033	51,477	0,013540	0,65741
1000	$1,49886 \cdot 10^2$	86,826	$9,5072 \cdot 10^{-3}$	0,57929
1100	$4,7383 \cdot 10^2$	$2,2018 \cdot 10^2$	$5,0527 \cdot 10^{-3}$	0,46469
1200	$12727 \cdot 10^3$	$4,9250 \cdot 10^2$	$2,9237 \cdot 10^{-3}$	0,38696
1300	$2,9987 \cdot 10^3$	$9,9814 \cdot 10^2$	$1,8168 \cdot 10^{-3}$	0,33285

Теплоты сгорания органических соединений при 18 °С и нормальном давлении

Конечные продукты: CO₂ (газ), H₂O (жидк.), SO₂ (газ), N₂ (газ)

г - газ, ж - жидкость

Соединение	Состояние	Формула	Теплота сгорания кДж/кмоль
Углерод	Графит	C	395 000
Углерод	Кокс	C	406 000
Окись углерода	г	CO	285 500
Водород	г	H ₂	286 000
Сероводород	г	H ₂ S	580 000
<i>Углеводороды</i>			
Метан	г	CH ₄	894 000
Этан	г	C ₂ H ₆	1 562 000
Пропан	г	C ₃ H ₈	2 223 000
Бутан	г	C ₄ H ₁₀	2 884 000
<i>изо</i> -Бутан	г	C ₄ H ₁₀	2 879 000
Пентан	г	C ₅ H ₁₂	3 542 000
<i>изо</i> -Пентан	г	C ₅ H ₁₂	3 516 000
<i>изо</i> -Пентан	ж	C ₅ H ₁₂	3 540 000
Гексан	г	C ₆ H ₁₄	4 150 000
Гептан	г	C ₇ H ₁₆	4 810 000
Октан	г	C ₈ H ₁₈	5 476 000
Этилен	г	CH ₂ =CH ₂	1 390 000
Пропилен	г	C ₂ H ₄ =CH ₂	2 056 000
<i>изо</i> -Бутилен	г	C ₃ H ₆ =CH ₂	3 710 000
Амилен	ж	C ₄ H ₈ =CH ₂	3 364 000
Гексилен	г	C ₅ H ₁₀ =CH ₂	3 996 000
Ацетилен	г	CH≡CH	1 308 000
Аллилен	г	CH ₃ -C≡CH	1 946 000

Продолжение приложения

Таблица П8

Удельная теплоемкость воды и водяного пара⁹, Дж/(кг·град)

↓ t, °C P, кПа →	10	100	1000	2000	4000	6000	8000	10 ⁴
0	4218	4217	4212	4207	4196	4186	4176	4165
50	1929	4181	4179	4176	4172	4167	4163	4158
100	1910	2038	4214	4211	4207	4202	4198	4194
120	1913	2007	4243	4240	4235	4230	4226	4221
140	1918	1984	4283	4280	4275	4269	4263	4258
160	1926	1977	4337	4334	4327	4320	4313	4307
180	1933	1974	2613	4403	4395	4386	4378	4370
200	1944	1975	2433	4494	4483	4472	4461	4450
220	1954	1979	2316	2939	4601	4586	4571	4557
240	1964	1985	2242	2674	4763	4741	4720	4700
260	1976	1993	2194	2505	3582	4964	4932	4902
280	1987	2001	2163	2395	3116	4514	5250	5200
300	1999	2010	2141	2321	2834	3679	5310	5700
320	2011	2021	2126	2268	2649	3217	4118	5790
340	2024	2032	2122	2239	2536	2943	3526	4412
350	2030	2038	2125	2235	2504	2861	3350	4043
360	2037	2044	2127	2231	2478	2793	3216	3769
365	2040	2048	2128	2227	2462	2759	3134	3655
370	2043	2050	2128	2222	2446	2725	3072	3546
375	2046	2053	2127	2218	2428	2690	3018	3446
380	2049	2056	2127	2212	2412	2657	2964	3356
385	2052	2059	2126	2207	2396	2627	2913	3274
390	2056	2061	2125	2202	2381	2600	2867	3201
395	2059	2065	2125	2200	2369	2575	2826	3137
400	2062	2068	2126	2197	2358	2553	2789	3078
405	2066	2071	2127	2195	2349	2534	2756	3025
410	2069	2074	2128	2193	2340	2517	2727	2979

⁹ жирным шрифтом выделены значения удельной массовой теплоемкости воды в жидком состоянии, обычным шрифтом – значения теплоемкости водяного пара.

Продолжение приложения
Окончание таблицы П8

$\downarrow t, ^\circ\text{C} \mid P, \text{кПа} \rightarrow$	10	100	1000	2000	4000	6000	8000	10⁴
415	2072	2077	2129	2192	2334	2501	2700	2936
420	2076	2080	2131	2192	2327	2487	2675	2898
425	2079	2083	2132	2190	2321	2474	2653	2863
430	2082	2086	2134	2190	2316	2462	2632	2830
440	2089	2093	2138	2190	2307	2441	2596	2773
450	2095	2099	2141	2191	2300	2424	2565	2726
460	2102	2106	2146	2192	2294	2409	2538	2684
480	2116	2119	2154	2196	2286	2385	2496	2618
500	2129	2132	2164	2201	2281	2368	2464	2569
520	2142	2146	2175	2208	2280	2357	2441	2531
540	2156	2159	2185	2216	2280	2349	2423	2502
560	2170	2173	2197	2226	2285	2349	2416	2487
580	2184	2187	2208	2233	2285	2342	2401	2465
600	2198	2200	2219	2240	2287	2336	2389	2445
620	2212	2213	2230	2250	2291	2334	2381	2431
640	2226	2227	2243	2260	2298	2337	2379	2423
660	2240	2241	2256	2272	2307	2343	2381	2421
680	2254	2255	2270	2286	2317	2352	2388	2424
700	2268	2270	2283	2299	2330	2362	2398	2429
800	2339	2341	2352	2364	2389	2414	2440	2465

Продолжение приложения

Таблица П9

Давление насыщенного водяного пара при различных температурах

Температура, °С	Па	Температура, °С	Па	Температура, ° С	Па
-60	1,333	6	935	30	4250
-50	5,332	8	1065	31	4460
-40	16,00	10	1225	32	4720
-30	40,00	12	1400	33	5000
-20	120	14	1600	34	5270
-10	254	15	1710	36	5900
-9	274	16	1816	38	6670
-8	307	17	1940	40	7330
-7	334	18	2070	42	8150
-6	360	19	2100	44	9060
-5	400	20	2340	46	10·10
-4	440	21	2430	48	11,1·10
-3	480	22	2640	50	12,3·10
-2	520	23	2830	60	19,9·10
-1	560	24	2990	70	31,4·10
0	615	25	3180	80	47,2·10
2	706	26	3380	100	101,3·10

Учебное текстовое электронное издание

**Крылова Светлана Александровна
Алексеев Данил Игоревич**

ПРОИЗВОДСТВО МЕТАНОЛА

Практикум

Ответственность за содержание возлагается на авторов
Издается полностью в авторской редакции

2,03 Мб
1 электрон. опт. Диск
Тираж 20 экз.

г. Магнитогорск, 2023 год
ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова»
Адрес: 455000, Россия, Челябинская область, г. Магнитогорск,
пр. Ленина 38

ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный
технический университет им. Г.И. Носова»
Библиотечно-информационный комплекс