

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ  
КАЗАХСТАН КАСПИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ТЕХНОЛОГИИ И ИНЖИНИРИНГА ИМ. Ш.ЕСЕНОВА**

**ИНСТИТУТ НЕФТИ И ГАЗА**

**КАФЕДРА «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»**

**БАТМАНОВ К.Б.**

Методическое указание  
**«РОЛЬ КАТАЛИЗА В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕРАБОТКИ  
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ»**

для расширенного и углубленного изучения  
дисциплины **«Катализ в химической технологии»**

для студентов дневного и заочного отделения специальностей:  
5В072100 «Химическая технология органических веществ и материалов»  
390640 «Химическая технология нефти, газа и угля»  
543930 «Нефтехимия»

**АКТАУ, 2011**

УДК 665.63.(045)

ББК

М

Рецензент: доктор технических наук, профессор **Айткулов А.У.**

Составитель: к.х.н., профессор **БАТМАНОВ К.Б.**

Методическое указание

## **«РОЛЬ КАТАЛИЗА В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ»**

для расширенного и углубленного изучения дисциплины **«Катализ в химической технологии»** для студентов химиков нефтяных специальностей-  
Актау: КГУТиИ. 2011.- 44с.

В методическом указании представлены материалы связанные с расширенным и углубленным изучением дисциплины «Катализ в химической технологии», которая дает студентам дополнительные знания по вопросам связанным с процессом глубокой переработки углеводородного сырья и полупродуктов полученных на его основе для дальнейшего развития нефтепереработки и нефтехимического производства в Казахстане.

Данное методическое указание предназначено для студентов всех нефтяных специальностей при работе над курсовыми и дипломными проектами.

Печатается по решению Учебно-Методического Совета **КАСПИЙСКОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА ТЕХНОЛОГИИ И  
ИНЖИНИРИНГА ИМ. Ш.ЕСЕНОВА**

© КГУТИИ ИМ. Ш.ЕСЕНОВА.

## ВВЕДЕНИЕ

Нефтеперерабатывающая отрасль играет важную роль в экономике любой страны.

Поэтому развитие данной отрасли и мероприятия по совершенствованию существующих технологий по переработке углеводородного сырья являются чрезвычайно важными для Республики.

Увеличение глубины переработки нефти – наиболее актуальная проблема в современной нефтепереработке.

Решение этих задач в условиях, когда непрерывно возрастает доля переработки сернистых и высокосернистых, а за последние годы и высокопарафинистых нефтей, потребовало изменения технологии переработки нефти. Производство топлив, отвечающих современным требованиям, невозможно без применения таких процессов, как каталитический крекинг, каталитический риформинг, гидроочистка, алкилирование и изомеризация, а в некоторых случаях гидрокрекинг и гидрообессеривание [1].

Большое значение приобрели вторичные и, особенно, каталитические процессы переработки углеводородного сырья.

Особую актуальность на НПЗ в последние годы получили каталитические процессы (каталитический крекинг, риформинг, платформинг, гидроочистка, гидрокрекинг, алкилирование и изомеризация), предназначенные как для увеличения глубины переработки углеводородного сырья (газа, нефти и конденсата) с целью производства высокооктановых топлив соответствующих мировым стандартам, так и для получения высококачественных компонентов нефтепродуктов для развития нефтехимии в Республике.

## 1. ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА.

При каталитическом крекинге углеводородного сырья протекают реакции расщепления, алкилирования, изомеризации, ароматизации, полимеризации, гидрогенизации и деалкилирования. Некоторые из них являются первичными, но большинство—вторичными.

Реакция углеводородов при каталитическом крекинге протекает по цепному карбокатионному механизму. Согласно этому механизму, часть молекул углеводородного сырья (парафинов) подвергается термическому расщеплению, а образующиеся олефины присоединяют протоны, находящиеся на катализаторе, и превращаются в карбоний-ионы. Карбоний-ионы являются агентами распространения цепной реакции. В результате целого ряда превращений образуются парафиновые углеводороды меньшего молекулярного веса, чем исходные, и глубина крекинга возрастает с процессом расщепления углеводородного сырья.

Скорость при каталитическом крекинге алканов на один-два порядка выше скорости их термического крекинга.

### 1.1. Каталитический крекинг углеводородного сырья

Основное назначение каталитического крекинга нефти и конденсата — получение высокооктановых компонентов бензина. Каталитический крекинг осуществляется при 450-480°C и является процессом качественной переработки углеводородного сырья, т. е. процессом образования качественно новых продуктов, которые обладают новыми физико-химическими свойствами и характеристиками.

В зависимости от сырья и условий процесса выход светлых фракций повысился до 56-65 % при каталитическом крекинге. Наряду с бензином образуются и другие продукты—газообразные, жидкие и твердые (кокс). В качестве сырья обычно применяют тяжелые дистилляты атмосферной или вакуумной перегонки нефти, а также деасфальтизаты и другие продукты.

При каталитическом крекинге тяжелые нефтяные фракции при 500°C в значительной части превращаются в компоненты, выкипающие в пределах температур кипения бензина, и газообразные продукты, которые могут использоваться для производства высокооктановых компонентов бензина или как сырье для химических синтезов.

В отличие от термического крекинга, каталитический крекинг проводится в специальной аппаратуре с применением специфического оборудования и в присутствии катализаторов.

Главным преимуществом каталитического крекинга перед термическим является большая ценность получаемых продуктов: меньший выход метана, этана и диенов при более высоком выходе углеводородов  $C_3$  и  $C_4$  (особенно изобутана), а также ароматических углеводородов, олефинов с разветвленной цепью и изопарафинов. Антидетонационные свойства бензинов каталитического крекинга значительно выше, чем бензинов термического крекинга. Продукты крекинга имеют сложный состав. Так, при каталитическом крекинге цетана  $C_{16}H_{34}$  образуются (в вес. %):

Водород, метан, этан и этилен .....	5
Пропан и пропилен .....	23
Бутан, изобутан и бутилены .....	33
Высшие углеводороды, входящие в состав бензина .....	36
Кокс .....	3

Состав продуктов крекинга керосиновых, соляровых и вакуумных дистиллятов, т.е. смесей весьма большого числа разных углеводородов, еще более сложен. Результаты каталитического крекинга углеводородных смесей существенно зависят от условий проведения процесса применяемого катализатора. Каталитический крекинг в основном используют для производства высокооктановых компонентов автомобильного и авиационного бензина. При получении автомобильного бензина в качестве сырья обычно используются вакуумные дистилляты первичной переработки нефти, а при производстве авиабензина керосино-соляровые фракции первичной перегонки нефти.

### **1.2 Каталитический крекинг парафинов**

При крекинге парафиновых углеводородов нормального строения доминируют реакции разложения. Продукты крекинга состоят главным образом из парафиновых углеводородов более низкого молекулярного веса и олефинов. Выход олефинов увеличивается с повышением молекулярного веса сырья. Термическая стабильность парафиновых углеводородов понижается с увеличением молекулярного веса. Тяжелые фракции нефтепродуктов являются менее стабильными и крекируются значительно легче, чем легкие фракции. Наиболее часто разрыв молекул происходит в ее средней части.

Реакции дегидрогенизации при крекинге высокомолекулярных парафинов играют незначительную роль. Однако процесс дегидрогенизации низкомолекулярных парафинов, особенно газообразных, имеет практическое значение для превращения малоценных газообразных продуктов в ценные — олефины.

При крекинге парафиновых углеводородов нормального строения протекают и вторичные реакции с образованием ароматических углеводородов и кокса. Много ароматических углеводородов при каталитической ароматизации получается из парафинов, структура которых допускает образование бензольного кольца.

Изопарафиновые углеводороды крекируются легче. Водорода и метана при этом получается больше, чем при крекинге нормальных парафинов, а углеводородов  $C_3$  и  $C_4$  (газа) - меньше. Фракции  $C_4$ ,  $C_5$  и  $C_6$  содержат меньше олефинов вследствие того, что насыщение сильно разветвленных молекул непредельных углеводородов достигается легче, чем для неразветвленных.

### **1.3 Каталитический крекинг ароматических углеводородов**

Крекинг ароматических углеводородов сопровождается dealкилированием и конденсацией. При dealкилировании алкилароматических углеводородов получают парафины, олефины и алкилароматические углеводороды с более короткими боковыми цепями. Разрыв связи углерод - углерод происходит непосредственно у кольца, но такое dealкилирование не протекает интенсивно, если алкильная цепь содержит менее трех углеродных атомов. Реакционная способность углеводородов возрастает с увеличением молекулярного веса, но все же остается значительно меньшей, чем у изомерных моноалкилбензолов. Иницирование каталитического крекинга алкилароматических углеводородов, так же как и для парафиновых углеводородов, начинается с образования карбоний-иона в результате присоединения протона катализатора. Между молекулами ароматических углеводородов или между ними и олефинами (или другими непредельными углеводородами) происходит конденсация. В результате образуются полициклические ароматические углеводороды вплоть до асфальта и кокса, поэтому при переработке сырья со значительным содержанием полициклических углеводородов при одинаковой степени превращения образуется значительно больше кокса, чем при переработке сырья, содержащего преимущественно моноциклические ароматические углеводороды.

## **2. Каталитический крекинг нафтен**

При крекинге нафтен одновременно может происходить отщепление боковых цепей. На первой стадии нафтен углеводороды с длинными алкильными цепями превращаются в алкилнафтен или алкилароматические углеводороды со сравнительно короткими боковыми цепями. Короткие алкильные цепи, особенно метильный и этильный радикалы, термически стабильны и в условиях промышленного каталитического крекинга уже не отщепляются.

Алкильные боковые цепи алкилнафтен углеводородов расщепляются с образованием парафинов и олефинов, которые вместе с низкомолекулярными моноциклическими нафтен углеводородами и dealкилированными ароматическими углеводородами составляют конечные продукты крекинга.

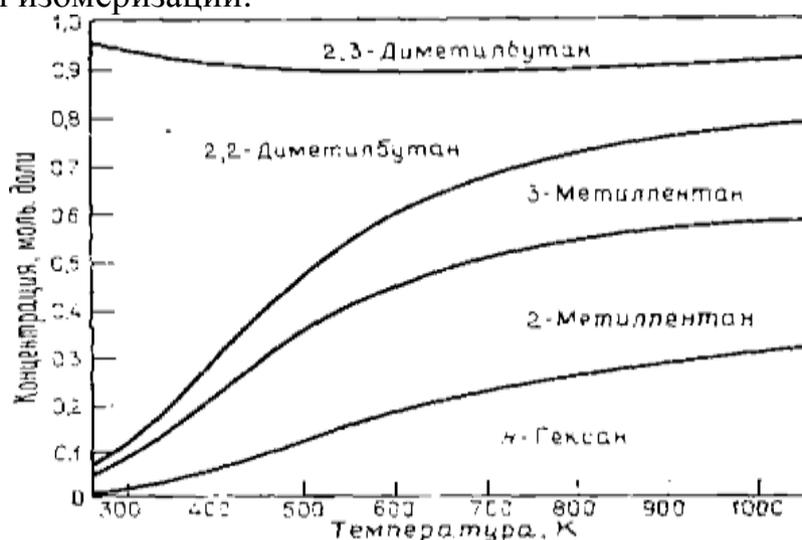
### **2.1. Каталитический крекинг олефинов**

Крекинг олефинов, образующихся в результате расщепления парафиновых, нафтен и ароматических углеводородов, а также самих олефинов, является вторичной реакцией. Иницирование реакции крекинга, как и других реакций олефинов, происходит в результате образования карбоний-иона. Если этот ион достаточно велик ( $C_6$  или больше), то он может расщепляться в  $\beta$ -положении с образованием олефина и меньшего (первичного) карбоний-иона, а вновь образовавшийся ион, если это возможно, изомеризуется во вторичный или третичный ион. Если же карбоний-ион невелик ( $C_3$ — $C_5$ ), он превращается либо в олефин (в результате передачи

протона катализатору или нейтральной молекуле олефина), либо в парафин (присоединяя гидрид-ион от нейтральной молекулы).

### 3. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Парафиновые углеводороды  $C_5$  и  $C_6$ , используемые в качестве легких компонентов бензина для повышения октанового числа, можно подвергнуть каталитической изомеризации.



1. Равновесные концентрации изомеров гексана в газовой фазе (концентрация задается шириной полосы, занимаемой соответствующим изомером)

Октановые числа н-пентана и изопентана, найденные исследовательским методом, равны 62 и 92 пунктам соответственно. Изомеризация тесно связана с риформингом, однако она направлена на достижение термодинамически равновесных концентраций парафиновых углеводородов. Таким образом, изомеризация позволяет увеличить количество углеводородов, которые можно применять в высокооктановых бензинах. Это особенно важно, так как в последнее время бензины с добавками тетраэтилсвинца постепенно выходят из употребления. Однако изомеризация парафинов не получила столь широкого развития, как риформинг.

Высокоразветвленные парафины, характеризующиеся, как известно, наиболее высокими октановыми числами, имеют наибольшие равновесные концентрации при низких температурах (рис. 9.3). Поэтому для проведения изомеризации при сравнительно низких температурах необходимы высокоактивные катализаторы, например платина, нанесенная на фторированный оксид алюминия или алюмосиликат. Катализаторы изомеризации подобны катализаторам риформинга, однако обычно первые имеют несколько большую кислотность. Изомеризация проводится при температурах от 200 до 400°C (т. е. значительно более низких, чем температура риформинга) и давлениях 2—3,5 МПа. Чтобы уменьшить образование кокса, применяется высокое парциальное давление водорода. Катализаторами могут служить также обладающие кислотными свойствами цеолиты,

содержащие благородный металл. Они эффективны при более низких температурах и давлениях. В 1970 г. фирма Shell освоила изомеризацию на водородной форме морделнта, содержащей благородный металл (хайзомер-иросесс). Для изомеризации парафинов  $C_7$  этот процесс не пригоден, так как на таком сильноокислотном носителе, как морденит, парафины в значительной степени подвергаются крекингу (что нежелательно). На этом катализаторе можно также проводить изомеризацию н-бутана в изобутан, предназначенный для последующего алкилирования.

Во время второй мировой войны потребность в высокооктановом бензине значительно увеличилась, в связи с чем был построен ряд установок, где в качестве катализатора использовался хлорид алюминия. На этом катализаторе реакция идет при низких температурах и, следовательно, завершается образованием высокооктановых продуктов. Однако процесс оказался довольно дорогим, а размещение его отходов представляло собой трудную проблему. Разработка бифункциональных катализаторов на основе как платины, так и других благородных и неблагородных металлов позволила в пятидесятых годах в США заменить этот процесс на более удобные и экономичные.

### **3. 1. Каталитическая изомеризация олефинов**

При изомеризации олефинов могут происходить миграция двойной связи, скелетная и геометрическая изомеризация. Возможность изомеризации является важным преимуществом каталитического крекинга перед термическим: в результате изомеризации повышается октановое число бензиновых фракций и увеличивается выход изобутана, имеющего большую ценность как сырье для алкилирования.

## **4. Каталитическая полимеризация и деполимеризация**

Полимеризация олефинов также является важной реакцией. В сочетании с последующим крекингом полимеризация приводит к образованию олефинов и парафинов. Однако глубокая полимеризация ведет к образованию тяжелых продуктов, которые адсорбируются на катализаторе и разлагаются на кокс и газ. При высоких температурах (600 °С) и низких давлениях может протекать деполимеризация.

### **4.1. Каталитическая циклизация и ароматизация**

Вторичной реакцией олефинов, протекающей в более поздних стадиях процесса, является частичное их дегидрирование. В результате образуются диены или олефины расщепляются на диены и парафины. Вторичные реакции между олефинами и диенами могут привести к образованию циклопарафинов. Ароматические углеводороды получают в результате дегидроциклизации циклоолефинов или нафтеновых углеводородов, образовавшихся в начальных стадиях процесса.

## 5. ПРОДУКТЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Количество и качество продуктов каталитического крекинга зависят от характеристики перерабатываемого сырья и катализаторов, а также от режима процесса. На установках каталитического крекинга получают жирный газ, нестабильный бензин, легкий и тяжелый каталитические газойли. Иногда предусмотрен отбор легроина.

**Жирный газ**, получаемый на установках каталитического крекинга характеризуется значительным содержанием углеводородов изостроения, особенно изобутана.

**Нестабильный бензин.** При каталитическом крекинге можно вырабатывать высокооктановый автомобильный бензин или сырье для получения базового авиационного бензина путем каталитической очистки. Базовые авиационные бензины в зависимости от свойств перерабатываемого сырья и условий процесса имеют октановые числа по моторному методу от 82 до 85, а с добавкой этиловой жидкости (3—4 мл на 1 кг бензина)—от 92 до 96.

**Легкий газойль.** Легкий каталитический газойль (дистиллят с н. к. 175—200 °С и к. к. 320—350 °С) по сравнению с товарными дизельными фракциями имеет более низкое цетановое число и повышенное содержание серы. Цетановое число легкого каталитического газойля, полученного из легких соляровых дистиллятов парафинового оснований, составляет 45—56, из нафтеноароматических дистиллятов—25—35. При крекинге более тяжелого сырья цетановое число легкого газойля несколько выше, что объясняется меньшей глубиной превращения. Цетановые числа с повышением температуры крекинга снижаются. Легкие каталитические газойли содержат неопредельные углеводороды и значительные количества (28—55%) ароматических углеводородов. Температура застывания этих газойлей ниже, чем температура застывания сырья, из которого они вырабатываются.

**Тяжелый газойль.** Тяжелый газойль является остаточным продуктом каталитического крекинга. Качество его зависит от технологических факторов и характеристик сырья, а также от качества легкого газойля. Тяжелый газойль может быть загрязнен катализаторной пылью; содержание серы в нем обычно выше чем в сырье каталитического крекинга. Тяжелый газойль используют либо при приготовлении мазутов, либо в качестве сырья для термического крекинга и коксования.[1]

## 6. КАТАЛИЗАТОРЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Реакции каталитического крекинга протекают на поверхности катализатора. Направление реакций зависит от свойств катализатора, сырья и условий крекинга. В результате крекинга на поверхности катализатора отлагается кокс, поэтому важной особенностью каталитического крекинга является необходимость частой регенерации катализатора (выжигание кокса).

Для процесса каталитического крекинга применяются алюмосиликатные катализаторы. Это природные или искусственно полученные твердые высокопористые вещества с сильно развитой внутренней поверхностью.

В заводской практике применяют алюмосиликатные активированные природные глины и синтетические алюмосиликатные катализаторы в виде порошков, микросферических частиц диаметром 0,04—0,06 мм или таблеток и шариков размером 3—6мм.

В процессах каталитического крекинга используются следующие алюмосиликатные катализаторы:

1. Природные микросферические или пылевидные катализаторы, приготовляемые из природных глин (бентониты, бокситы и некоторые другие) кислотной и термической обработкой или только термической обработкой.
2. Синтетические пылевидные катализаторы с частицами размеров 1—150 мк.
3. Микросферический формованный синтетический катализатор с частицами размером 10-150 мк. По сравнению с пылевидным, микросферический катализатор при циркуляции меньше измельчается и в меньшей степени вызывает абразивный износ аппаратуры и катализаторопроводов. Удельный расход его ниже, чем расход пылевидного катализатора.
4. Синтетический катализатор в виде стекловидных шариков диаметром 3—6 мм.
5. Синтетические катализатор с частицами размером 3—4мм цилиндрической формы используются преимущественно в качестве

Выше указанные типы катализаторов являются аморфными.

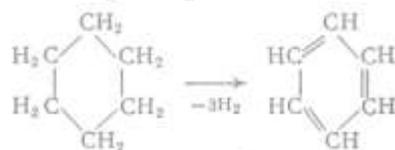
6. Синтетические кристаллические цеолитсодержащие катализаторы, содержащие окись хрома (что способствует лучшей регенерации), а также окиси, редкоземельных металлов (улучшающие селективность катализатора и увеличивающие выход бензина с некоторым улучшением его свойств). Кристаллические катализаторы, имеют форму гранул и микросфер [2].

## **7. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ**

Основная цель каталитического риформинга повысить октановое число той или иной углеводородной фракции нефти, не меняя существенно ее молекулярной массы. Каталитический риформинг является также принципиально важным методом получения, ароматических углеводородов (бензола, толуола и ксилолов) для нефтехимии. Механизм процесса каталитического риформинга довольно сложен; он включает самые различные реакции, в первую очередь реакции дегидрирования и изомеризации и до некоторой степени гидрокрекинга.

### 7.1. Химические основы процесса риформинга

В начале 20 в., Белинский Н. Д. показал, что на платиновых и палладиевых катализаторах можно без побочных реакций проводить каталитическую дегидрогенизацию (дегидрирование) шестичленных нафтеновых углеводородов с образованием ароматических углеводородов. Дегидрирование нафтенов с образованием ароматических углеводородов можно показать на следующем примере:

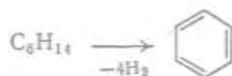


Изомеризация n-парафинов, протекающая при риформинге, приводит к образованию разветвленных углеводородов:



Следует отметить, что пентановые и гексановые фракции прямогонного бензина и без риформинга имеют сравнительно высокое октановое число. Изомеризация нормальных парафинов  $\text{C}_7-\text{C}_{10}$  теоретически должна дать значительное повышение октановых чисел, но практически в существующих условиях каталитического риформинга эта реакция не протекает. Вместо нее указанные углеводороды вступают в реакции гидрирования и гидрокрекинга. Поэтому реакция изомеризации играет при процессах каталитического риформинга лишь подсобную роль.

Дегидроциклизацию парафинов можно показать и на следующем примере



т. е. из одной молекулы n-гексана образуются одна молекула бензола и четыре молекулы водорода, и общий объем образовавшихся продуктов в 5 раз превышает объем непревращенного n-гексана. Дегидроциклизация парафинов с образованием ароматических углеводородов стала одной из важнейших реакций каталитического риформинга.

Каталитическая дегидроциклизация парафинов протекает с предпочтительным образованием гомологов бензола с максимальным числом метильных заместителей в ядре, которое допускается строением исходного углеводорода. При увеличении молекулярного веса парафиновых углеводородов реакция дегидроциклизации облегчается.

Возможные пути перехода от парафиновых углеводородов к ароматическим можно выразить следующей схемой;



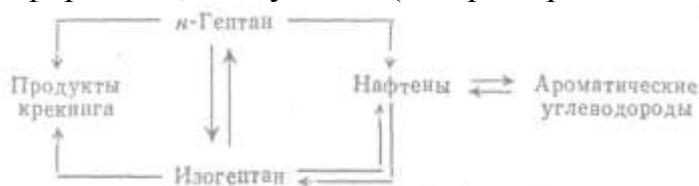
Каталитическая дегидроциклизация парафиновых углеводородов осуществляется в присутствии эффективного катализатора. В настоящее время изучено большое количество катализаторов. Наибольшее применение имеют

окиси хрома и молибдена на носителях в присутствии добавок (платина, палладий, церий и кобальт). Установлено, что дегидроциклизация на алюмохромовом катализаторе в значительной степени подвержена влиянию давления: при низких давлениях степень превращения сырья повышается. В противоположность этому, на алюмомолибденовых катализаторах степени превращения при высоких и низких давлениях примерно одинаковы.

В присутствии платинового катализатора возможны два механизма дегидроциклизации: 1) непосредственное образование ароматических углеводородов из парафинов и 2) образование шести-членных нафтенов с их последующей дегидрогенизацией. В присутствии окисных катализаторов парафиновые углеводороды могут превращаться в ароматические углеводороды и через олефины. В последнее время Б. А. Казанский с сотр. разработал и рекомендовал алюмохромокалиевый катализатор для реакций дегидрирования и дегидроциклизации различных углеводородов. Испытания этого катализатора на лабораторных и пилотных установках показали его высокие качества.

Процесс дегидроциклизации *n*-парафинов обладает рядом преимуществ и в сочетании с процессом риформинга может быть успешно использован в промышленности. Выход бензола в этом процессе в 2—3 раза превосходит его выход при риформинге.

Реакции ароматических углеводородов. При каталитическом риформинге некоторая часть ароматических углеводородов (содержащихся в сырье и образующихся в процессе риформинга) разлагается. В жестких условиях процесса парафины нормального строения превращаются в ароматические углеводороды, но в результате дегидроциклизации средний молекулярный вес образующихся ароматических углеводородов оказывается меньше, чем у ароматических углеводородов, получаемых в мягких условиях. Уменьшение содержания ароматических углеводородов  $C_9—C_{10}$  и выше при большой жесткости режима объясняется, вероятно, отщеплением боковых цепей и даже разрывом бензольного ядра. Примерная схема процессов, происходящих при каталитическом риформинге, следующая (на примере *n*-гептана):



Подбирая условия процесса, можно регулировать протекание указанных выше реакций. Получаемый при каталитическом риформинге бензин является смесью ароматических углеводородов с изопарафиновыми и вследствие этого обладает высокими антидетонационными свойствами. Он очень стабилен и почти не содержит серы.

## 8. Катализаторы риформинга углеводородного сырья

Катализаторы риформинга обычно обладают двумя функциями: кислотной и дегидрирующей. В качестве катализаторов обычно используют платину на окиси алюминия. Кислотные свойства катализатора определяют его крекирующую и изомеризующую активность. Кислотность имеет особенно большое влияние при переработке сырья с большим содержанием парафиновых углеводородов: инициирование кислотными катализаторами реакций гидрокрекинга парафинов и изомеризации пятичленных нафтен в шестичленные с последующей их дегидрогенизацией и дегидроциклизацией (в результате дегидрирующей способности катализатора) ведет к образованию ароматических углеводородов.

Платиновый компонент катализатора обладает дегидрирующей функцией. Он ускоряет реакции гидрирования и дегидрирования и, следовательно, способствует образованию ароматических углеводородов и непрерывному гидрированию и удалению промежуточных продуктов, способствующих коксообразованию. Содержание платины обычно составляет 0,3—0,65 вес.%; при снижении этой величины уменьшается устойчивость катализатора против ядов. Но и чрезмерное содержание металла нежелательно: при повышении концентрации платины усиливаются реакции деметилирования и расщепления нафтовых углеводородов. Другим фактором, ограничивающим содержание платины в катализаторе, является ее высокая стоимость.

Таким образом, кислотная функция катализатора необходима для протекания реакций гидрокрекинга и изомеризации, а дегидрирующая — для процессов дегидрирования. Сочетание этих двух функций определяет качество бифункционального катализатора риформинга.

В промышленности применяются следующие катализаторы: платиновые (носители — окись алюминия, промотированная фтором или хлором, алюмосиликат, цеолит и др.); палладиевые (носители те же, что и для платины); сернистый вольфрамоникелевый; окисный алюмомолиб-деновый (~ 10% окиси молибдена на окиси алюминия); алюмо-хромовый (32% окиси хрома и 68% окиси алюминия); алюмо-кобальтмолибденовый (молибдат кобальта на носителе — окиси алюминия, стабилизированной кремнеземом). Наиболее широкое применение нашли алюмоплатиновые катализаторы. В последнее время в состав катализаторов с платиной и палладием стали вводить редкоземельные элементы. Некоторое распространение получили также цеолитсодержащие катализаторы [2].

Таблица 1. Изомеризация гексана в присутствии механических смесей катализаторов.

Катализатор	Степень превращения в изогексаны, %
Алюмосиликат (10 см <sup>3</sup> )	0,9
Алюмосиликат (10 см <sup>3</sup> )	0,3
Смесь двух указанных выше катализаторов (по 10см <sup>3</sup> )	6,8

## 9. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ПРОИЗВОДСТВА МЕТАНОЛА ИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

### 9.1 Аналитический обзор

Впервые метанол был обнаружен в древесном спирте в 1661 г., но лишь в 1834 г. был выделен из продуктов сухой перегонки древесины Думасом и Пелиготом. В это же время была установлена его химическая формула.

До промышленного освоения каталитического способа производства продукта метанол получали в основном сухой перегонкой древесины. Метанол, полученный этим способом, был загрязнен ацетоном и другими трудноотделимыми примесями. В настоящее время этот метод получения метанола практически не имеет промышленного значения.

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

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

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

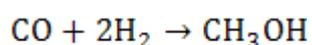
Каталитический синтез метанола из оксида углерода и водорода в настоящее время является практически единственным промышленным методом получения метанола, а все используемые в настоящее время процессы отличаются друг от друга вариантами технологических схем, целью которых является достижения максимальной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

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

## 9.2. Сырье для производства метанола

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

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



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

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

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

Большинство крупных производств метанола базируется на использовании природного газа. Для получения исходного газа, углеводородное сырье подвергают конверсии различными окислителями – кислородом, водяным паром, двуокисью углерода и их смесями. В зависимости от используемых видов окислителей или их смесей различают следующие способы конверсии: паро-углекислотная при атмосферном или повышенном давлении, паро-углекислотная с применением кислорода, высокотемпературная и паро-углекислородная газификация жидких или твердых топлив. Выбор окислителя или их комбинации определяется назначением получаемого исходного газа (для синтеза метанола на цинк-хромовом или медьсодержащем катализаторах) и технико-экономическими факторами.

В качестве сырья для производства метанола используют также синтез-газ после производства ацетиленом методом окислительного пиролиза (на 1 т ацетиленом обычно образуется до 10000 м<sup>3</sup> газа). Этот газ содержит водород и окись углерода в соотношениях, близких к стехиометрическому для реакции синтеза метанола. Остаточный, метан является нежелательной примесью, поэтому до поступления в отделение синтеза газ проходит и каталитическую конверсию.

При использовании в качестве сырья для получения исходного газа твердого топлива (кокса и полукокса) последнее подвергают с газификации водяным паром. Кроме кокса, газификации могут подвергаться антрацит, сланцы, бурые угли, мазут и нефть. Процессы газификации проводят при атмосферном или при повышенном давлении. По технологическим принципам процессы газификации разделяют на циклические и непрерывные. Получение исходного газа таким способом в настоящее время устарело. Отметим лишь, что практически при любом режиме газификации отношение Н<sub>2</sub> : СО в конвертированном газе меньше теоретического. Поэтому часть газа после очистки от примесей направляют на конверсию окиси углерода водяным паром.

Коксовый газ, получаемый в процессе коксования каменных углей, содержит значительное количество метана (до 19 – 25%), У непредельных соединений и большое количество различных примесей. От некоторых из них (смолы, аммиак, бензол, нафталин и др.) газ очищают на коксохимических заводах [3].

### 9.3 Физико-химические свойства метанола

**Метиловый спирт** (метанол)  $\text{CH}_3\text{OH}$  – простейший представитель в гомологическом ряду предельных спиртов; его молекулярная масса 32,042. При нормальных условиях чистый метанол представляет собой бесцветную, легкоподвижную, легколетучую, горючую жидкость с запахом, подобным запаху этилового спирта. В свободном состоянии в природе метанол встречается редко и в незначительных количествах, но его производные содержатся во многих растительных маслах (сложные эфиры), природных красителях, алкалоидах (простые эфиры) [3].

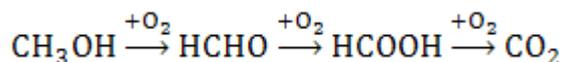
Метиловый спирт смешивается во всех отношениях с водой, спиртами, бензолом, ацетоном и многими другими жидкостями, но не смешивается с алифатическими углеводородами. С некоторыми органическими жидкостями (например, с ацетоном, бензолом, дихлорэтаном) метиловый спирт образует азеотропные смеси.

Метиловый спирт является сильным нервным и сосудистым ядом кумулятивного действия; обладает также слабым наркотическим действием. Предельно допустимая концентрация паров метилового спирта в воздухе производственных помещений  $50 \text{ мг/м}^3$  [4].

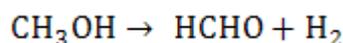
Метанол при нормальных условиях ( $0^\circ\text{C}$ , 0,1013 МПа) имеет следующие характеристики:

Плотность, $\text{кг/м}^3$	810,1
Вязкость, $\text{мПа} \cdot \text{с}$	0,793
Диэлектрическая проницаемость	37,92
Температура, $^\circ\text{C}$	
кипения	64,65
затвердевания	-97,70
вспышка	8
воспламенения	13
самовоспламенения	464
Концентрационные пределы взрываемости смеси паров с воздухом, % (об.)	
нижний	6,0
верхний	34,7
Теплота сгорания, $\text{кДж/кг}$	22331

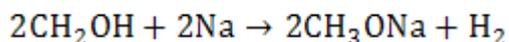
Метанол сочетает в себе свойства очень слабого основания и еще более слабой кислоты, что обусловлено наличием алкильной и гидроксильной групп. При действии кислорода воздуха он может окисляться вначале до формальдегида, затем до муравьиной кислоты и диоксида углерода:



При получении формальдегида окисление проводят на серебряном (или медном) катализаторе при  $500 - 600^\circ\text{C}$  в паровой фазе. Формальдегид образуется также при дегидрировании метанола:

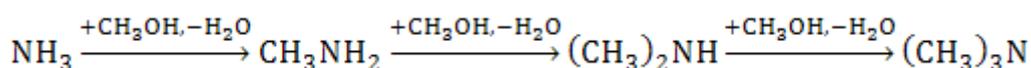


В промышленности формальдегид получают окислительным дегидрированием, при котором протекают обе реакции. Водород гидроксильной группы спирта может быть замещен действием щелочных металлов с образованием алкоголята:



Алкоголяты стабильны только в отсутствие воды, которая омыляет их до метанола и щелочи.

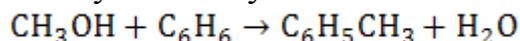
Взаимодействием метанола с аммиаком получают метиламины:



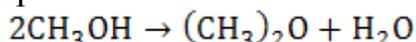
В промышленных условиях этот процесс проводят в паровой фазе в присутствии дегидратирующих катализаторов при температуре 370 – 400°C и давлении 6 – 20 МПа.

Ароматические амины метилируются метанолом в присутствии серной кислоты. Например, при действии метанола на анилин при 200°C и 3 МПа получают диметиланилин.

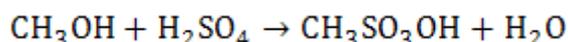
Из метанола и бензола также на катализаторе при температуре 340 – 380°C и давлении 3,5 МПа можно получить толуол:



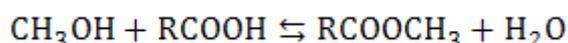
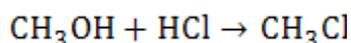
Дегидратацией метанола на катализаторе при повышенных температурах получают диметиловый эфир:



При действии кислот на метанол образуются эфиры; реакция ускоряется в присутствии сильных минеральных кислот. Этот процесс широко используется в промышленной практике для получения метилнитратов, метилсульфатов и других эфиров:

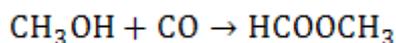


При взаимодействии метанола с галогенводородными кислотами получают метилгалогениды, а с органическими кислотами – метиловые эфиры:



Реакция этерификации никогда не протекает до конца вследствие ее обратимости. Равновесие может быть сдвинуто в сторону образования эфира

вводом в реагирующую смесь водоотнимающих компонентов, например серной кислоты, при этом одновременно возрастает скорость протекания реакции. В парообразном состоянии метанол в присутствии катализатора реагирует с оксидом углерода с образованием метилформиата:



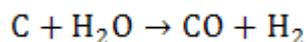
При обычной температуре метанол стабилен, а при температуре 350 – 400°C и атмосферном давлении на катализаторе он разлагается на оксид углерода и водород [3].

### 10. Технологическая схема производства метилового спирта

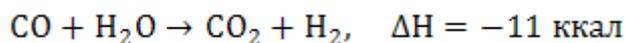
Промышленный синтез метилового спирта включает три основные стадии:

- 1) получение смеси окиси углерода и водорода (синтез-газ);
- 2) получение метилового спирта-сырца;
- 3) выделение и очистка метилового спирта.

**Получение синтез-газа.** В течение длительного времени единственным источником синтез-газа являлся водяной газ, получаемый из каменных углей или кокса по хорошо известной реакции:



Отношение  $\text{CO}:\text{H}_2$  в водяном газе составляет 1:1,25. Если требуется обогатить водяной газ водородом, часть газа отбирают и подвергают конверсии водяным паром:



Образующуюся вместе с водородом двуокись углерода отмывают в скрубберах водой под давлением, а водород добавляют к водяному газу. Этим способом можно получить синтез-газ с любым соотношением  $\text{CO}:\text{H}_2$  и даже чистый водород.

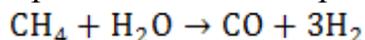
В настоящее время для получения синтез-газа используют в огромных количествах природные газы с большим содержанием метана.

Углеводороды, подвергаемые каталитической конверсии, должны быть очищены от непредельных углеводородов, так как в условиях реакции последние очень быстро разлагаются и образующийся углерод осаждается на катализаторе, понижая его активность.

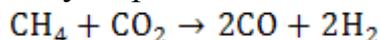
Благодаря доступности парафиновых углеводородов из них получают газ для синтеза различных продуктов не только в органической, но и в неорганической технологии (например, для получения аммиака и концентрированного водорода).

Возможны три пути получения смеси окиси углерода с водородом из метановых углеводородов:

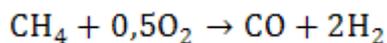
1) обработка водяным паром при высокой температуре:



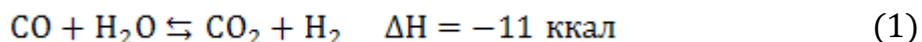
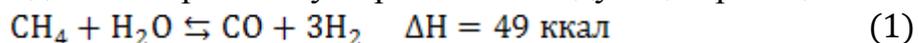
2) взаимодействие с двуокисью углерода:



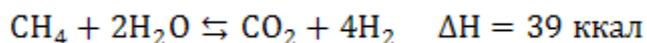
3) неполное окисление:



При конверсии метана водяным паром могут протекать следующие реакции:



или суммарно:

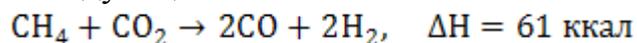


Казалось бы, продуктами реакции (3) должны являться только двуокись углерода и водород. Однако на практике в продуктах конверсии метана водяным паром всегда содержатся значительные количества окиси углерода, так как при повышенных температурах равновесие реакции (1) сдвинуто вправо, а выше 900°C эта реакция практически протекает до конца.

При достаточно высоких температурах главными продуктами конверсии метановых углеводородов водяным паром всегда будут окись углерода и водород. Их соотношение можно регулировать, изменяя температуру конверсии и состав исходной газовой смеси.

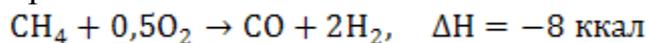
В отсутствие катализаторов конверсию метана водяным паром приходится проводить при температурах выше 1200°C. Применение катализаторов позволяет снизить температуру до 700 – 870°C. Наиболее распространенным катализатором является никель, нанесенный на окись алюминия или на магнезит и активированный небольшим количеством меди.

При получении синтез-газа из метана (или его гомологов) и двуокиси углерода реакция протекает по следующей схеме:



и протекает при таких же температурах и в присутствии тех же катализаторов, что и реакции углеводородов с водяным паром.

Процесс получения синтез-газа неполным окислением метановых углеводородов экзотермичен:

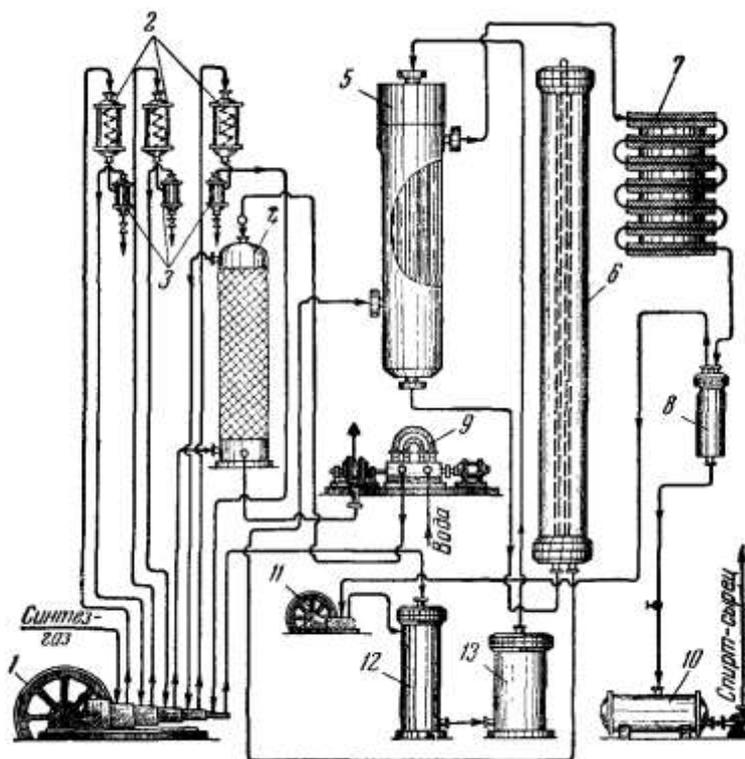


Выделяющееся тепло используют для проведения эндотермической реакции конверсии метана водяным паром. Для окисления углеводородов применяют высококонцентрированный технический кислород, чтобы не разбавлять продукты реакции азотом воздуха. Смесь метана, кислорода и водяного пара пропускают через катализатор. Условия процесса (температура, катализатор) также аналогичны условиям реакции метана с водяным паром.

Следует указать, что для синтеза метанола весьма экономично использование синтез-газа, образующегося в качестве побочного продукта при получении ацетилен-пиролизом углеводородов в присутствии кислорода. Это подтверждается приведенным ниже сопоставлением технико-экономических показателей производства метанола с применением синтез-газа, полученного на разного сырья (показатели для синтез-газа из угля приняты за 100%) [4, 6].

**Получение метилового спирта-сырца.** Синтез-газ предварительно очищается от примесей, являющихся контактными ядами: при использовании медных катализаторов газ особенно тщательно отделяют от сернистых соединений ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  и др.). Соотношение  $\text{CO} : \text{H}_2$  в газовой смеси устанавливают в зависимости от применяемого катализатора. При цинк-хромовом катализаторе соотношение  $\text{CO} : \text{H}_2$  близко к стехиометрическому (от 1:1,5 до 1:2,5). Для медных катализаторов требуется понизить температуру в реакционной зоне, поэтому водород подают в большом избытке и соотношение  $\text{CO} : \text{H}_2$  обычно составляет 1:3, а иногда даже 1 : 5.

Схема синтеза метилового спирта показана на рис. 1. Газовая смесь сжимается многоступенчатым компрессором 1 до давления 200 – 350 ат (степень сжатия газа в каждой ступени компрессора равна 3). Переходя из ступени в ступень, сжатый газ охлаждается в промежуточных водяных холодильниках 2 до температуры, которую он имел на входе в данную ступень сжатия. После каждого холодильника газ отделяется в водоотделителях 3 от влаги, сконденсировавшейся при охлаждении. Периодически через каждые 30 – 60 мин водоотделители продувают тем же газом в течение нескольких секунд для удаления влаги, так как при переполнении отделителей жидкостью нарушается нормальная работа компрессора. Из третьей ступени компрессора газ под давлением 27 ат направляется в насадочный скруббер 4 орошаемый водой. В скруббере газ отмывается от двуокиси углерода, которая под давлением хорошо растворяется в воде.



**Рис. 1. Схема синтеза метилового спирта из окиси углерода и водорода:**

1 – компрессор; 2 – холодильники газа; 3 – водоотделители; 4 – скруббер; 5 – теплообменник высокого давления; 6 – колонна синтеза; 7 – холодильник-конденсатор; 8 – сепаратор; 9 – агрегат мотор – насос – турбина; 10 – сборник спирта-сырца; 11 – циркуляционный компрессор; 12 – смеситель свежего и циркуляционного газа; 13 – угольный фильтр.

Вода на орошение скруббера подается из водопроводной сети центробежным насосом, соединенным эластичными муфтами с одной стороны с электродвигателем, с другой – с гидравлической турбиной. Такой агрегат носит название: мотор – насос – турбина. Напор воды, создаваемый насосом, превышает давление газа в скруббере на 2 – 4 ат; вытекающая из нижней части скруббера вода, насыщенная двуокисью углерода, поступает на лопатки турбины и приводит их во вращение; давление воды в турбине понижается почти до атмосферного. Таким образом, энергия дросселирования воды используется для вращения вала центробежного насоса; недостающая мощность восполняется за счет работы электродвигателя. Использование энергии воды, вытекающей из скруббера, позволяет в значительной мере (на 30% и более) сэкономить расход электроэнергии на подачу воды в скруббер 4.

Очищенный от двуокиси углерода газ сжимается в четвертой и пятой ступенях компрессора и под давлением 243 ат поступает в смеситель 12, где смешивается с возвратным (циркуляционным) газом, нагнетаемым компрессором 11. Далее газовая смесь очищается в фильтре 13, заполненном активным углем, от пентакарбонила железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

**Пентакарбонил железа** – летучее вещество, образующееся при взаимодействии окиси углерода с материалом аппаратуры в условиях повышенных температур и давления. Пентакарбонил железа является наиболее

вредной примесью газа, так как в результате его разложения на катализаторе отлагается дисперсное железо, ускоряющее побочные реакции образования метана. Кроме того, пентакарбонил железа способствует коррозии аппаратуры. Газ, очищенный от  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , поступает в трубы теплообменника 5, где нагревается отходящими контактными газами до  $320^\circ\text{C}$ . При этой температуре газовая смесь поступает в колонну синтеза 6.

Реакция образования метанола протекает с выделением тепла (26,5 ккал/моль), поэтому для поддержания температуры в контактной зоне в пределах  $400 - 420^\circ\text{C}$  в эту зону вводят холодный газ.

Контактные газы из колонны синтеза охлаждаются до  $80 - 100^\circ\text{C}$  в теплообменнике 5, а затем – до  $30^\circ\text{C}$  в холодильнике-конденсаторе 7. Здесь пары спирта конденсируются; жидкость (спирт-сырец) отделяется от газов в сепараторе 8, а газы циркуляционным компрессором 11 нагнетаются в смеситель 12. Спирт сырец сливается в сборник 10. На трубопроводе между сепаратором и сборником установлен дроссельный вентиль, понижающий давление жидкости до атмосферного. При понижении давления спирт, поступающий в сборник, отделяется от газов, которые были растворены в нем под давлением. Далее спирт-сырец направляется на очистку и ректификацию.

Основным аппаратом производства метилового спирта из окиси углерода и водорода является колонна синтеза, сходная по устройству с контактными аппаратами для синтеза аммиака. Колонны обычно изготавливают из высоколегированной стали, хорошо сопротивляющейся коррозионному действию  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , или из низколегированных конструкционных сталей с футеровкой стенок медью или ее сплавами. Производительность колонны синтеза метанола в большой степени зависит от конструкции насадки. В промышленности применяются колонны с насадками разнообразных конструкций.

**Выделение и очистка метилового спирта.** Спирт-сырец представляет собой бесцветную прозрачную жидкость (плотность  $0,805 - 0,808 \text{ г/см}^3$ ), содержащую до 2% органических примесей и поэтому обладающую неприятным запахом.

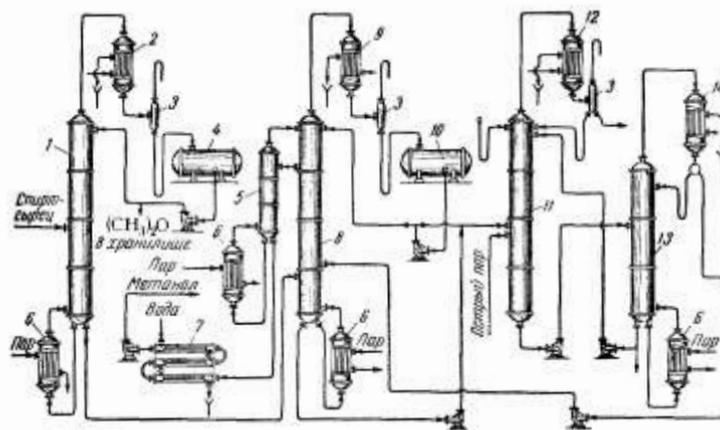
Примерный состав спирта-сырца (в %):

Метиловый спирт	92 – 93
Высшие спирты	0,4 – 1,0
Диметиловый эфир	1,0 – 1,4
Вода	3,7 – 5,5

Содержание примесей в спирте-сырце невелико, однако ввиду образования различных азеотропных смесей для получения чистого метилового спирта требуется многократная ректификация спирта-сырца в сочетании с экстракцией. Схема такой очистки приведена на рис. 2.

В колонне 1 из спирта-сырца отгоняют диметиловый эфир, пары которого поступают в конденсатор 2. Конденсат отделяется от неконденсирующихся газов в сепараторе 3 и поступает в сборник 4, откуда часть эфира подается на орошение колонны 1, а остальное направляется в хранилище. Кубовая жидкость из колонны 1 подается в колонну 8, из которой отбирают три фракции

– из трех мест по высоте колонны. Со средних тарелок отбирается концентрированный метиловый спирт с небольшим количеством низкокипящих примесей, отделяемых в колонне 5; из кубовой части колонны 5 выходит чистый метанол, который охлаждается в холодильнике 7 и перекачивается на склад. С верхних тарелок колонны 8 отводят пары низкокипящих соединений вместе со значительным количеством паров метанола. Пары поступают в конденсатор 9; конденсат после отделения от газов в сепараторе передается в сборник 10. Часть этого конденсата используется в виде флегмы для орошения колонны 8, а остальное поступает в колонну экстрактивной перегонки 11. Кубовая жидкость из колонны 8 также подается в колонну 11.



**Рис. 2. Схема очистки метилового спирта-сырца.**

1, 5, 8, 13 – ректификационные колонны; 2, 9, 12, 14 – конденсаторы; 3 – сепараторы; 4, 10 – сборники; 6 – кипятильники; 7 – холодильник; 11 – колонна экстрактивной перегонки. Колонна 11 обогревается острым паром и орошается водой. При разбавлении жидкости в колонне водой разрушаются азеотропные смеси и облегчается отгонка примесей из спирта. Парообразные примеси конденсируются в аппарате 12; часть конденсата возвращается на орошение колонны 11, остальное выводят из системы. Неконденсирующиеся соединения после отделения от жидкости в сепараторе 3 удаляют в атмосферу. Из нижней части колонны 11 разбавленный метанол передают в колонну 13. Концентрированный метанол (дистиллят) из конденсатора 14 направляют в колонну 8 для извлечения чистого метанола. Часть кубовой жидкости колонны 13 (главным образом вода) поступает на орошение колонны 11, остальное выводят из системы.

Теоретический расход синтез-газа на 1 т метилового спирта составляет  $2100 \text{ м}^3$  ( $700 \text{ м}^3 \text{ CO}$  и  $1400 \text{ м}^3 \text{ H}_2$ ).

При производстве метанола по указанной схеме на 1 т спирта расходуется  $2420 - 2500 \text{ м}^3$  смеси  $\text{CO} + \text{H}_2$ , т. е. из  $1 \text{ м}^3$  синтез-газа получают  $400 - 410 \text{ г}$  спирта. Таким образом, степень конверсии газовой смеси в метиловый спирт составляет  $84 - 87\%$  от теоретической [6].

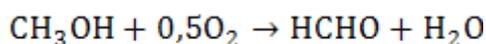
## 10.1 Применение метилового спирта

В химической промышленности метиловый спирт применяется в качестве полупродукта для многих промышленных синтезов. В наибольших количествах метиловый спирт используется для получения формальдегида, а также в качестве метилирующего агента в производстве таких важных продуктов, как диметилтерефталат, метионин, метилметакрилат, некоторые пестициды. Важнейшие синтезы на основе метилового спирта приведены на схеме 1.

В нефтеперерабатывающей промышленности метиловый спирт служит селективным растворителем для очистки бензинов от меркаптанов и азеотропным агентом при выделении толуола ректификацией. В смеси с этиленгликолем метиловый спирт применяется для экстракции толуола из бензинов.

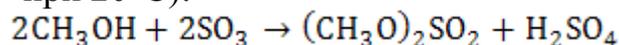
Метиловый спирт обладает высоким октановым числом и может применяться как составная часть моторного топлива; недостатком его как топлива является невысокая теплотворная способность (5332 ккал/кг для метилового спирта, 11 000 ккал/кг для бензина).

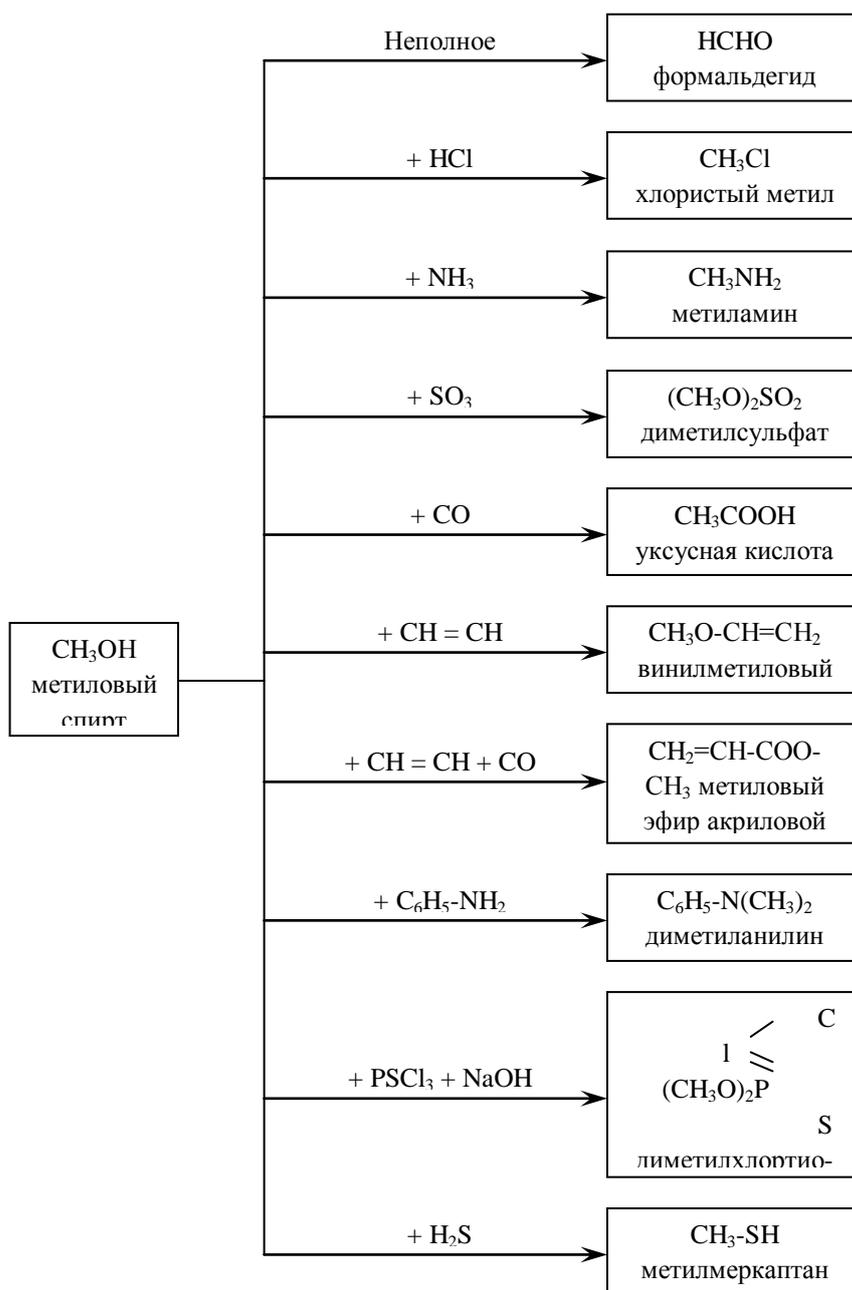
Неполным каталитическим окислением метилового спирта кислородом воздуха при высоких температурах получают формальдегид:



Этим способом формальдегид производится в крупных промышленных масштабах.

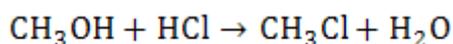
Действием на метиловый спирт серного ангидрида или олеума получают важное метилирующее вещество – диметилсульфат (жидкость; т. кип. 188°C; плотность 1,332 г/см<sup>3</sup> при 20°C):





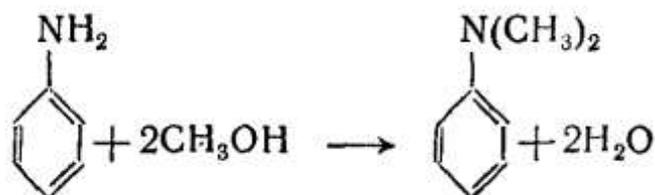
**Схема 1. Синтезы на основе метилового спирта**

Метилвый спирт образует с газообразным хлористым водородом хлористый метил:



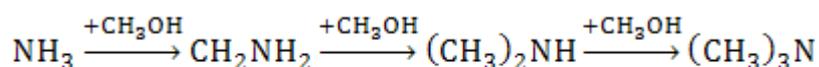
Хлористый метил получают в больших количествах хлорированием метана, однако синтез хлористого метила из метилового спирта и хлористого водорода используют и в настоящее время в промышленных масштабах.

Метилвый спирт применяется для метилирования ароматических аминов в присутствии серной кислоты как катализатора. Например, метилированием анилина в автоклаве при 30 ат и 200°С в присутствии серной кислоты получают диметиланилин:

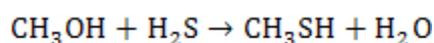


Диметиланилин является важным полупродуктом в производстве красителей, а также используется для получения тетрила – тринитрофенилметилнитрамина  $(\text{NO})_2\text{C}_6\text{H}_2 - \text{N}(\text{CH}_3)\text{NO}_2$ , сильного взрывчатого вещества.

Взаимодействием метилового спирта с аммиаком получают метиламины:



При взаимодействии метилового спирта с сероводородом образуется метилмеркаптан:



Метилмеркаптан используется для синтеза метионина – вещества, стимулирующего рост растений и применяемого в качестве добавки к корму птицы для ускорения ее роста.

Реакции образования метилмеркаптана способствуют катализаторы дегидратирующего типа – окись циркония, активный глинозем, фосфорная кислота. Процесс проводят в паровой фазе при 340 – 350°C. Мольное отношение  $\text{H}_2\text{S}:\text{CH}_3\text{OH}$  равно примерно 2 [3- 5].

## 11. ОБЗОР СОВРЕМЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАНОЛА

В производстве метанола катализаторы важны так же, как и сам природный газ. Без них ни один процесс происходить не будет. Кроме того, помимо аппаратного усовершенствования, на оптимизацию процесса влияет тип и качество вторичных веществ, в частности катализаторов, используемых на всех стадиях синтеза метанола. От выбора катализатора зависит многое, поэтому мы приводим краткий обзор существующих низкотемпературных катализаторов [9].

Следует отметить, что производство и разработка катализаторов является сложнейшим технологическим процессом и одной из наиболее наукоемких подотраслей мировой химической промышленности. Постоянно ведутся работы по усовершенствованию уже существующих катализаторов синтеза и разработке новых.

Мировыми лидерами в производстве катализаторов синтеза метанола являются такие крупные и всемирно известные компании, как «Johnson Matthey»,

купившая катализаторное подразделение «Synetix» у компании «ICI» (в 2002 году) – Великобритания, «Sud-Chemie» AG – Германия, «Haldor 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 (Topsoe), Katalco-51-9 (Johnson Matthey), C79-7GL (Sud-Chemie). Эти катализаторы были установлены как на новых мега-установках, так построенных ранее установках небольшой единичной мощности в ходе плановой замены. Так, катализатор C79-7GL (Sud-Chemie) был установлен в реакторе CHD от Topsoe, модернизированной версии реактора ICI (1985 г.), на заводе в Аль-Джубраиле (Саудовская Аравия), принадлежащем компании Ibn Sina National Methanol Company. До этого данный катализатор уже был установлен на 9 других заводах, но Ibn Sina National Methanol Company первой использовала его в охлаждаемом реакторе адиабатического типа.

Рассмотрим подробнее катализаторы, предлагаемые ведущими мировыми производителями.

*Катализаторы компании «Johnson Matthey»* серии «Katalco-51» нашли широкое применения в мировой практике синтеза метанола. Новейшими катализаторами являются Katalco-51-8 и Katalco-51-9. В его состав помимо обычного носителя  $ZnO - Al_2O_3$  входит и оксид магния ( $MgO$ ), способствующий образованию кристаллитов при приготовлении катализатора и такому их распределению по поверхности носителя, чтобы высокая поверхность меди сохранялась все время службы катализатора. Основное преимущество катализатора состоит в том, что он сохраняет повышенную активность на последних этапах своей службы. После 4 лет использования катализатора производительность установки снижается не более чем на 2,5%. Этот показатель несколько превосходит показатели существующих аналогов. На последних этапах эксплуатации, по сравнению с большинством аналогов, производительность на этом катализаторе выше примерно на 3,5%.

Катализатор имеет повышенную активность между 1-м и 4-м годами работы. Катализатор, сохранивший повышенную 25% активность в последний период эксплуатации производит на 2,5% метанола больше, чем аналоги, из того же количества сырья.

Катализаторы фирмы «Johnson Matthey» активно применяются на 3-х крупнейших российских производствах метанола – ОАО «Метанол» (Томск), ОАО «Метафракс» (Губаха), ОАО «Тольяттиазот». Также катализаторы применялись на ОАО «Акрон» (Новгород).

Существующие агрегаты на ОАО «Метанол» и ОАО «Метафракс» практически идентичны. Оба они построены по лицензии компании «ICI» и по проекту, выполненному английской фирмой «Davy McKee».

*Катализаторы «Sud-Chemie» AG.* Компанией разработаны катализаторы, позволяющие поддерживать наиболее оптимальный баланс между активностью, селективностью и сроком службы в широком диапазоне рабочих

условий. Результатом разработок явилось появление целого ряда катализаторов синтеза метанола.

Катализаторы серии С79-4GL обладают наилучшей селективностью для изотермических реакторов с производством свежего газа частичным окислением нефти или угля.

Катализаторы серии С79-5GL характеризуется длительным сроком службы с высокой активностью и селективностью в изотермических и адиабатических реакторах с производством свежего газа паровым риформингом.

Катализаторы серии С79-6GL обладает наилучшими эксплуатационными показателями для специального свежего газа, такого как отходящие газы ацетилен, с высокой стойкостью к олефинам.

Не так давно был разработан новый катализатор С79-7GL, сочетающий в себе длительный срок службы с высокой активностью (до 7 лет) и высокую селективность. Прогнозируемая эффективность в данном случае очень хорошая: 95% на 7 лет. Обычно ресурс стойкости катализаторов метанола варьируются между 4 и 6 годами.

Через два года перепад давлений был примерно на 8% выше, чем в начале, в целом соответствуя прогнозам, предсказавшим рост на 43% в течение 7 лет.

При синтезе метанола образуется некоторое количество побочных продуктов, главные из которых – этанол, высшие спирты и ацетон. В данном отношении катализатор значительно превзошел прогнозы.

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

В России катализаторы С79-5GL и С79-6GL активно применяются на ОАО «Акрон» (Великий Новгород).

Катализаторы фирмы «Haldor Topsoe». Компанией были разработаны и выпущены катализатор синтеза метанола МК-101 (1984 г.) и более новый и совершенный и новый катализатор МК-121 (1999 г.).

Катализатор МК-101 имеет высокую и стабильную каталитическую активность, что обеспечивает оптимальную эффективность использования углеводородного сырья. Он также обладает высокой селективностью. Рекомендуемый диапазон рабочих температур для него составляет 205 – 310°C. Возможно также кратковременное воздействие высоких температур вплоть до 350°C. Катализатор разработан для рабочих давлений 40 – 120 кг/см<sup>2</sup>, но ими не ограничен.

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

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

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

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

Производство катализаторов синтеза метанола в СНГ. В странах СНГ еще несколько лет назад существовало по крайней мере три производства катализаторов синтеза метанола. Самое крупное из них располагалось в Украине на Северодонецком ГПП «Объединения Азот», где выпускали цинк – хромовые катализаторы СМС-4 (северодонецкий метанольный среднетемпературный) и медь – цинк – хромовые катализаторы СМС-5.

На Чирчикском ПО «Электрохимпром» (Узбекистан) производили медь – цинк – алюминевые катализаторы соосажденно-смешанного типа СНМ-1. Сейчас производство катализаторов на заводе остановлено.

На опытном заводе Новомосковского НИАП (Россия, Тульская обл.) выпускали медь – цинк – хром – алюминевые катализаторы ДВ-8-1 и ДВ-8-2. Этот тип катализаторов уже не производится.

Все эти типы катализаторов имели сравнительно низкую активность, селективность, низкую стабильность активности. К тому же, большая их часть была ориентирована на старые высокотемпературные производства низкокачественного метанола, число которых с каждым годом сокращалось.

Они обладали лишь ценовым преимуществом. Однако, несмотря на сравнительно низкую цену, даже лучшие образцы катализаторов не могли составить конкуренцию западным аналогам, а на новые разработки требовались значительные средства. Заводы азотной и метанольной промышленности с каждым годом модернизировались, закупали импортные установки, в то время как старое советское производство высокотемпературных катализаторов отмирало, а новые разработки катализаторов смешанного типа и низкотемпературных катализаторов были неубедительны.

Положение вещей ухудшалось, и Россия и СНГ лишились бы к этому времени собственных производств катализаторов (существующее производство катализаторов не представляло интерес для иностранных инвестиций), если бы ими не заинтересовалась международная компания «АЛВИГО» (Россия – Украина – Эстония – Узбекистан), имеющая к этому времени значительные разработки в этой области.

Компания приобрела производство катализаторов в Северодонецке и Новомосковский НИАП и наладила производство катализатора синтеза метанола СНМ-У (Северодонецкий низкотемпературный метанольный универсальный), практически не уступающий западным аналогам по таким показателям, как активность, селективность и стабильность активности. При этом катализатор сохранил и ценовые преимущества.

Его активно используют на заводах в Северодонецке, Щекино, Новомосковске, Гродно и на установке компании «АХЕМА» в Литве. Это единственный

отечественный катализатор синтеза метанола, имеющий перспективы на рынке СНГ [9].

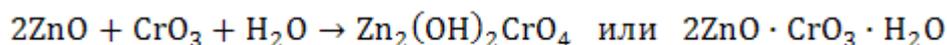
**Таблица 11.1. Катализаторы производства метанола**

Состав катализатора, % (масс.)	Способ приготовления	Режим синтеза			Выход метанола, $10^4$ $\text{м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{сут})$
		t, °C	P, МПа	$\omega$ , с <sup>-1</sup>	
62,5% CuO, 25% ZnO, 7,5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5,0% H <sub>2</sub> O	Соосаждение из растворов нитратов меди и цинка и алюмината натрия	260	14,7 – 24,5	2,77 – 6,94	33,5 – 43,2
30 – 70% Cu, 15 – 50% Zn, 1 – 16% Zn, 0,3 – 5,3% B	Прокаливание оксидов меди, цинка, алюминия и бора	240	14,7	2,77	
23,2% CuO, 46,5% ZnO, 30,2% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Смешение оксидов цинка, меди и алюминия в водной суспензии	400	13,7	5,55	76,7
60,1% CuO, 22,2% ZnO, 7,9% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0,03% Na <sub>2</sub> O	Нанесение соединений меди на носитель шпинельной структуры, состоящей из оксидов цинка, магния, марганца. алюминия, хрома	250	4,9	11,11	87,4
Оксиды меди, цинка и лантана	Соосаждение из растворов солей меди, цинка и лантана				
Оксиды меди, цинка и лантана	Соосаждение из растворов нитратов карбонатами натрия или алюминия, сушка, прокаливание при 300°C	270	5,15	2,86	24,0
Cu : Zn = (0,1 – 20) : 1, редкоземельных элементов	Соосаждение из растворов нитратов карбонатом натрия, сушка при 85 – 90°C и прокаливание при 250 – 300°C	275	5,17	2,66	14,4
CuO : ZnO = (1 : 1) – (10 : 1), 10 – 25% Ag <sub>2</sub> O	Смешение кристаллогидратов нитратов солей хрома и цинка в присутствии (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> или NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	350	19,6	11,11	35,9 – 60,0
	Пропитка цинк –				

Катализатор на основе соединения хрома и цинка	хромовой массы растворами медьсодержащих солей, сушка, прокаливание	300 – 380	24,5	11,11	168 – 192
Цинк – хромой с нанесением до 10% оксида меди	Смещение в присутствии триоксида хрома и соединений меди и цинка «Мокрое» смещение карбоната меди и оксидов металлов				
Cu : Zn : Cr = (10 : 90 : 5) – (70 : 2 : 70)		280	14,7	5,55	91,2
50% CuO, 25,4 ZnO, 12% CrO <sub>3</sub> , 1,8% MnO, 2,1% MgO, 4,8% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					

### 11.1. Высокотемпературные катализаторы

Цинк – хромовые катализаторы готовят смещением оксида цинка с триоксидом хрома CrO<sub>3</sub> в присутствии воды и совместным осаждением солей цинка и хрома. В зависимости от количества добавляемой воды различают «сухой», «полумокрый» и «мокрый» способы приготовления катализаторов. В процессе смешения оксиды цинка и хрома взаимодействуют друг с другом и с водой, образуя основную хромат цинка по реакции:



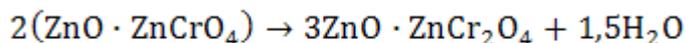
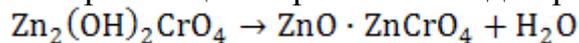
Невосстановленная контактная масса содержит (в % масс.) (55,0 ± 1,5)% ZnO, (34,0 ± 1,0)% CrO<sub>3</sub>, (1,3 ± 1,5)% графита, не более 2,0% гигроскопической воды и остальное – кристаллизационная вода.

Основным недостатком «сухого» способа является то, что получаемый катализатор неоднороден по составу, образующиеся частицы основного хромата различны по размерам. В приготовленных образцах обнаружены непрореагировавшие оксиды цинка и хрома, отрицательно влияющие на качество катализатора.

При «полумокром» способе количество добавляемой воды по отношению к массе смешиваемых сухих соединений составляет 0,3 – 0,4, при «мокроем» способе – 1,3. Катализаторы, приготовленные «полумокрым» и «мокрым» способами, более однородны по химическому составу, пористы и имеют высокую механическую прочность.

Активная форма цинк – хромового катализатора образуется на стадии восстановления. Формирование активной поверхности катализатора

производится в инертной среде – азоте; при температуре 250°C выделяется вода, а при 350°C и выше хромат цинка разлагается до хромита:

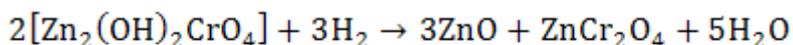
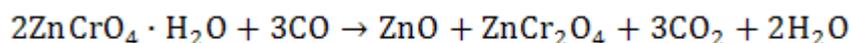
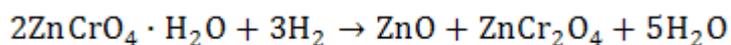


Продукты разложения – оксид цинка и хромат цинка – рентгеноаморфны, а с увеличением температуры кристаллизуются. Пористая структура цинк – хромовых катализаторов, прокаленных в потоке азота, характеризуется отсутствием мелких пор, низкой удельной поверхностью и, как следствие, такие катализаторы имеют низкую производительность и селективность.

Температура формирования цинк – хромовых катализаторов значительно снижается при обработке контакта в восстановительной среде, в качестве которой могут быть различные газы – синтез-газ, циркуляционный газ, водород, азотно-водородная смесь.

Восстановление осуществляют в колонне синтеза или вне ее, в движущемся или псевдооживленном слое.

При восстановлении катализатора изменяется его химический состав в результате протекания следующих реакций:



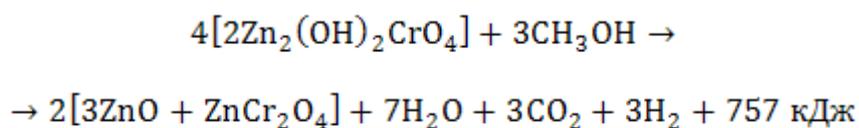
При этом формируется пористая структура с мелкими порами, удельная поверхность контакта увеличивается и составляет свыше 100 – 150 м<sup>2</sup>/г. Химический состав восстановленных промышленных цинк – хромовых катализаторов соответствует формуле 3,3ZnO · ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. В результате изменения химического состава и пористой структуры уменьшается объем зерен катализатора на 10 – 15% и соответственно после восстановления уменьшается в целом объем катализатора в колонне синтеза на 10 – 15%.

В промышленных условиях катализатор восстанавливается непосредственно в колонне синтеза при давлении 9,8 – 14,7 МПа, объемной скорости подачи газа (2,5 – 10) · 10<sup>-3</sup> ч<sup>-1</sup> и при медленном подъеме температуры по графику. При нарушении режима восстановления возможно самопроизвольное резкое повышение температуры, которые приводит к спеканию и потере активности катализатора. Для уменьшения скорости восстановления катализатора исходный газ разбавляют инертными газами. Процесс контролируют по объему сливаемой воды, образующейся в результате восстановления, – не более – 8 л/ч с 1 м<sup>3</sup> катализатора. Процесс восстановления колонне синтеза длится 7 – 8 сут.

Недостатки восстановления катализатора в колонне синтеза очевидны: длительность процесса, нерациональное использование реакционного объема в связи с уменьшением объема катализатора, возможность локальных перегревов

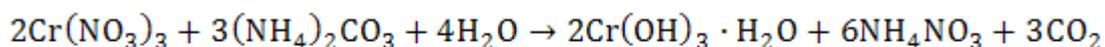
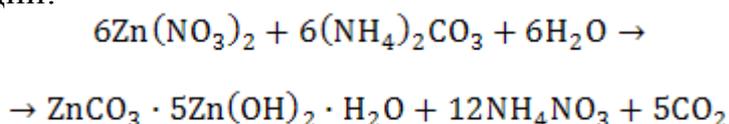
и спекания катализатора. Для их устранения в Институте физической химии АН УССР был разработан способ внеколонного восстановления катализатора при атмосферном давлении и переменной концентрации водорода. В качестве разбавителя использовали азот или диоксид углерода. Скорость восстановления цинк – хромового катализатора увеличивается с ростом концентрации водорода и тормозится парами воды.

В настоящее время в промышленность внедрен более простой и экономичный способ внеколонного восстановления цинк – хромового катализатора парами метанола при атмосферном и повышенном давлении в интервале температур 170 – 230°C в течение 8 – 36 ч. Процесс в общем виде можно записать суммарной реакцией:

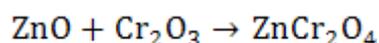


Использование паров метанола в качестве восстановителя уменьшает опасность перегрева катализатора, исключает применение циркуляционных компрессоров и сложной системы очистки и осушки газа-восстановителя (как в случае применения азотно-водородной смеси). Катализатор, приготовленный «полумокрым» способом с добавками вольфрама и восстановленный парами метанола (катализатор СМС – 4) используется практически на всех производствах метанола [4].

Производство катализаторов методом совместного осаждения включает такие стадии: осаждение гидратов цинка и хрома из раствора их нитратов 20%-м раствором карбоната аммония, промывку, сушку, прокаливание в токе водорода и прессование контактной массы. При соосаждении протекают следующие реакции:



Основное формирование активной фазы катализатора происходит на стадии прокаливания при взаимодействии оксидов цинка и хрома в твердом состоянии по реакции:



Оптимальный химический состав осажденного катализатора соответствует формуле  $2,5\text{ZnO} \cdot \text{ZnCr}_2\text{O}_4$ . Взаимодействие оксидов в твердой фазе в потоке воздуха протекает при высоких температурах: при 400°C образуются лишь фазы оксидов цинка и хрома, а при 800°C образуется хромит цинка. Ранее отмечалось, что при высоких температурах получают образцы с малой удельной поверхностью и соответственно низкой производительностью.

Поэтому стадию прокаливания проводят в токе восстановительного газа – водорода, при этом хромит цинка получается уже при 400°C.

Катализаторы, полученные методом соосаждения, обладают высокой удельной поверхностью и активностью, меньшей (на 30 – 36%) насыпной массой по сравнению с катализатором, приготовленным сухим» способом. К недостаткам метода следует отнести использование дефицитного сырья и проблему очистки образующихся сточных вод.

Введение в предварительно восстановленный цинк – хромовый катализатор 6 – 8% (масс.) меди повышает производительность катализатора и селективность процесса. Технология нанесения меди на поверхность соосажденного катализатора включает пропитку контактной массы медноаммиачным раствором бикарбоната меди, сушку при 130 – 140°C и прокаливание в токе воздуха при 250°C. В результате прокаливания на поверхности контакта образуется оксид меди. Восстановление оксида меди осуществляется в колонне синтеза при 300°C.

На базе катализатора СМС-4 предложена технология приготовления катализатора СМС-5 содержащего медь, который обладает более низкотемпературными свойствами. Активность катализатора СМС-5 при температурах 280 – 340°C выше, при 360°C практически на одном уровне, а при 380°C ниже, чем соосажденного катализатора, промотированного медью. При длительной эксплуатации агрегатов из-за загрязнения трубок уменьшается коэффициент теплопередачи рекуперационного теплообменника колонны синтеза. Это приводит к необходимости снижения подачи исходного газа, а также к большему потреблению энергии со стороны для нагрева газа на входе в колонну. Для устранения этого недостатка предложено размещать на первой полке по ходу газа катализатор СМС-5, а на последующих – СМС-4, что позволило обеспечить автотермичный режим работы колонны при 260 – 380°C против 310 – 400°C при загрузке одного катализатора СМС-4. Промышленные испытания послойной загрузки катализаторов СМС-5 и СМС-4 показали, что качество метанола-сырца повышается и степень превращения оксидов углерода увеличивается.

В настоящее время на агрегатах синтеза метанола при давлении 27,5 – 43,1 МПа используется в основном катализатор СМС-4 и частично цинк – хромовый катализатор (получаемый «сухим» смещением), а также СМС-5 в сочетании с СМС-4. Катализаторы СМС-4 и СМС-5 изготавливают на оборудовании предназначенном для приготовления цинк – хромового катализатора; преимущество последнего – отсутствие выбросов вредных компонентов в атмосферу и сточные воды [7, 8].

## 11.2. Низкотемпературные катализаторы

Снижение температуры синтеза метанола способствует повышению равновесных выходов метанола, увеличению селективности процесса и позволяет проводить его при пониженных давлениях. Установлено, что значительного снижения температуры в реакции синтеза метанола можно

достичь в присутствии катализаторов на основе меди в композиции ее с цинком, алюминием, хромом, марганцем, натрием и другими элементами.

В Советском Союзе исследования были начаты в 1928 г. под руководством академика В. А. Плотникова. Определено, что наиболее активными являются катализаторы, содержащие оксиды меди, цинка и хрома (соответственно 71,0, 25,8 и 3,2% масс.). Обнаружено, что активность медьсодержащих катализаторов увеличивается после обработки диоксидом углерода, а стабильность – при снижении давления синтеза.

Несмотря на более высокую активность и селективность медьсодержащих катализаторов медные контакты в то время не получили промышленного применения вследствие загрязнения исходного сырья контактными ядами. Они оказались весьма чувствительными к соединениям серы, хлора, карбонильным соединениям металлов VIII группы периодической системы (железо, никель, кобальт).

В последующие годы низкотемпературные катализаторы были усовершенствованы и одновременно проведен комплекс мероприятий по очистке исходного газа, что с соответствующим аппаратным оформлением позволило создать промышленные агрегаты низкотемпературного синтеза. Это прежде всего относится к медь – цинк – алюминиевому катализатору Бласяка, содержащему 61 % (масс.) CuO, 27% (масс.) ZnO, 7,7% (масс.) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Однако температурный диапазон эффективной работы этого катализатора очень узок, активность его со временем резко снижается, он не обладает достаточной прочностью и чувствителен к перегревам и контактными ядами. По мере снижения активности катализатора для поддержания заданной производительности агрегата повышают давление и температуру синтеза.

Последнее десятилетие характеризуется интенсивным ростом производства метанола, причем свыше 80% освоенной за это время мощности приходится на агрегаты с низкотемпературным катализатором. Наибольшее распространение и признание получили низкотемпературные катализаторы, разработанные фирмами ICI (Великобритания) и Lurgi (ФРГ).

Катализатор фирмы ICI должен содержать не менее 20% (масс.) меди и не более 70% (масс.) цинка, а также еще один металл II – IV группы, оксид которого трудно восстанавливается. Например, один из рекомендуемых образцов содержит: 53,2% (масс.) CuO, 27,1% (масс.) ZnO, 5,5% (масс.) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 14% (масс.) составляют вещества, удаляемые на стадии прокаливания при 900°C; атомное соотношение компонентов в этом случае составляет Cu:Zn:Al=60,2:30,0:9,8.

Проведенный анализ низкотемпературных катализаторов и исследование влияния химического состава на активность и стабильность каталитических низкотемпературных систем Cu – Zn – Cr и Cu – Zn – Al показал, что оптимальное отношение меди к цинку находится в пределах от 2:1 до 3:1. Соединения железа, никеля, серы и натрия отрицательно влияют на катализатор, а ванадий, вольфрам, молибден и церий – инертные примеси.

Для производства метанола при давлении 3,9 – 5,9 МПа разработан отечественный низкотемпературный катализатор СНМ-1 (северодонецкий

низкотемпературный метанольный), содержащий до восстановления 52 – 54% (масс.) CuO, 24 – 28% (масс.) ZnO и 5 – 6% (масс.) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. По составу он идентичен катализатору фирмы ICI и проявляет высокую активность при температурах 220 – 280°C (освоено промышленное производство катализатора СНМ-1).

Восстановление медьсодержащих катализаторов сложнее, чем восстановление цинк – хромовых, и требует особой тщательности и предосторожности. Катализатор СНМ-1 восстанавливают водородом в присутствии диоксида углерода и инертного разбавителя – азота или метана. В связи с большим тепловым эффектом реакции восстановления, опасностью перегрева и спекания катализатора содержание газов восстановителей ограничивают – до 1%.

Восстановление катализатора СНМ-1 в промышленных условиях проводят по графику, обеспечивающему безопасность процесса и исключая возможность вспышек и спекания катализатора. Процесс включает три этапа: сушку катализатора, разложение основных карбонатов до оксида меди и восстановление оксида меди. Контролируют процесс по объему выделенной воды на 1 т катализатора: на первом этапе выделяется 20 кг воды (11,5%), на втором – 35,1 кг (20,1%) и на третьем – 119,3 кг (68,4%). Эти этапы полностью воспроизводятся и при восстановлении катализатора СНМ-1 в промышленных условиях. При прогреве катализатора до 110 – 120°C объем выделившейся воды составляет 9 – 12% (сушка катализатора); при подъеме температуры от 120 до 140°C происходит медленное восстановление оксида меди, а при 140 – 160°C восстановление интенсифицируется, причем при повышении температуры всего на 10°C выделяется 50 – 65% реакционной воды. В указанном диапазоне температур скорость восстановления катализатора максимальная, при дальнейшем повышении температуры от 160 – 170°C до 180 – 200°C он уменьшается и выделяется 15 – 20% воды. Область температур 160 – 200°C соответствует этапу термического разложения карбонатов меди до оксида и последующему восстановлению последнего.

В случае подачи реакционного газа на недовосстановленный контакт возможна вспышка катализатора, сопровождающаяся резким повышением температуры. Поэтому при 180°C необходимо проверить полноту восстановления катализатора путем плавного повышения концентрации водорода в газе до 5 – 10% (об.). Если при этом количество выделившейся воды не превышает таковое при восстановлении, то катализатор считают восстановленным полностью, далее переходят на реакционный газ и устанавливают требуемый режим синтеза.

Медьсодержащие катализаторы синтеза метанола после восстановления, работы и последующего контакта с воздухом, например, при выгрузке, склонны к пирофорности. Пирофорность обусловлена окислением на поверхности меди адсорбированного водорода, оксида углерода, метанола. Установлено, что роль водорода сводится только к иницирующему действию в начале реакции: тепло, выделяющееся при окислении водорода, ускоряет окисление металлической меди. Для предотвращения пирофорности медных

катализаторов при выгрузке проводят постепенное окисление его поверхности каким-либо окислителем паром или кислородом.

Пассивация катализатора СНМ-1 изучена и отработана в опытных и промышленных условиях. Она проводится в промышленных условиях путем постепенной подачи воздуха в азот (99,98%), циркулирующий через реактор. Температурный режим в реакторе регулируется за счет изменения концентрации кислорода на входе в реактор. В начальный период она составляет 0,4 – 0,8%, на выходе – менее 0,01%. При этом максимальная температура в зоне катализа не должна превышать 300°C. Количество запассивированного катализатора прямо пропорционально объемной скорости газа. С течением времени степень превращения кислорода снижается и перед окончанием пассивации концентрация кислорода до и после реактора выравнивается. После этого необходимо увеличить концентрацию кислорода в циркулирующем азоте до 2 – 3% (об.). Если при этом температура не изменится, то пассивация считается завершенной, в противном случае пассивацию необходимо продолжить.

На полноту пассивации катализатора существенно влияет распределение газа по сечению реактора, особенно в реакторах большой единичной мощности. Представляет интерес регенерация отработанного катализатора: запассивированный катализатор восстанавливали и испытывали на активность. Выяснено, что производительность свежего и восстановленного после пассивации катализаторов СНМ-1 находится практически на одном уровне.

В последнее время в связи с созданием крупных однолинейных установок (свыше 0,5 млн. т метанола в год) необходимо осуществлять синтез при давлениях более 4,9 МПа. При повышении давления синтеза к катализаторам предъявляют повышенные требования по его термостойкости при обеспечении повышенной активности, селективности и эксплуатационного пробега катализатора (не менее 1 года). Разработаны и используются на практике медьсодержащие катализаторы с добавками хрома, редкоземельных элементов, бора, повышающих термостойкость [3, 7, 8].

### **11.3. Методы приготовления катализаторов синтеза метанола**

Интенсификация производства метанола, создание крупных однолинейных установок и повышение качества товарного продукта во многом определяются активностью, селективностью и термостойкостью применяемых катализаторов. В зависимости от химического состава катализаторов, наличия в них промоторов из смесей оксидов углерода и водорода могут быть получены разнообразные соединения.

Используемые в настоящее время в промышленности катализаторы синтеза метанола подразделяют на высокотемпературные (цинк – хромовые, цинк – хромовые с добавкой соединений меди) и низкотемпературные (цинк – медь – алюминиевые, цинк – хром – медные и другие медьсодержащие контакты). Их производство включает две основные стадии: приготовление контактной массы и восстановление ее до активного состояния.

Методы приготовления катализаторов различны в работе [3] представлены следующие способы приготовления катализаторов:

1. Приготовление контактной массы из смеси растворов и осаждение ее на носитель;
2. Термическое разложение смеси солей компонентов;
3. Адсорбционное нанесение из водных растворов;
4. Адсорбционное нанесение из неводных растворов;
5. Смещение сухих и гелеобразных компонентов;
6. Мокрое смещение порошков в присутствии жидкостей, способствующих взаимодействию компонентов.

Для всех катализаторов вредными примесями являются железо, никель и кобальт, так как они ускоряют побочные процессы (в частности, метанирование) и интенсивно повышают температуру в зоне катализа. Примеси щелочных соединений снижают селективность процесса по метанолу, стимулируют образование высших спиртов. Соединения серы и хлора – контактные яды, необратимо дезактивирующие катализаторы. Поэтому в процессе приготовления и восстановления катализаторов к качеству исходного сырья и полупродуктов по содержанию примесей предъявляют высокие требования [7].

## Список литературы

1. Ч. Сетеррфилд/ Практический курс гетерогонного катализа Москва «Мир» 1984.
2. Суханов В.П./ Каталитические процессы в нефтепереработке. М., «Химия», 1973.
3. Караваяев М. М., Леонов В. Е., Попов И. Г., Шепелев Е. Т. Технология синтетического метанола. М.: Химия. 1984. - 240 с.
3. Юкельсон И. И. Технология основного органического синтеза. М.: Химия. 1968. - 848 с.
4. Черный И. Р. Производство сырья для нефтехимического синтеза. М.: Химия. 1983. – 336 с.
5. Справочник нефтехимика. В двух томах. Т2. Под ред. С. К. Огородникова. Л.: Химия. 1978. – 592 с.
6. Катализ в  $C_1$  – химии. Под ред. В. Кайма; перев. с англ. под ред. И. И. Моисеева. Л.: Химия. 1987. - 296 с.
7. Мандельштам Т. В., Иоффе Б. В., Арцыбашева Ю. П. и др. Л.: Издательство Ленинградского университета. 1980. - 232 с.
9. [www.akpr.ru](http://www.akpr.ru). Статья Академии Конъюнктуры Промышленных Рынков.

## Содержание

Введение.....	3
1. Химические основы каталитического процесса.....	4
1.1 Каталитический крекинг углеводородного сырья.....	4
1.2 Каталитический крекинг парафинов .....	5
1.3 Каталитический крекинг ароматических углеводородов .....	6
2.0. Каталитический крекинг нафтенов.....	6
2.1. Каталитический крекинг олефинов .....	6
3.0. Каталитическая изомеризация углеводородного сырья.....	7
3.1. Каталитическая изомеризация олефинов .....	8
4.0. Каталитическая полимеризация и деполимеризация.....	8
4.1. Каталитическая циклизация и ароматизация .....	8
5.0. Продукты каталитического крекинга углеводородного сырья .....	9
6.0. Катализаторы каталитического крекинга углеводородного сырья.....	9
7.0. Каталитический риформинг углеводородного сырья .....	10
7.1. Химические основы процесса риформинга .....	11
8.0. Катализаторы риформинга углеводородного сырья .....	13
9.0. Каталитический процесс производства метанола из углеводородного сырья.....	14
9.1. Аналитический обзор.....	14
9.2. Сырье для производства метанола.....	15
9.3. Физико-химические свойства метанола.....	17
10. Технологическая схема производства метилового спирта.....	19
10.1. Применение метилового спирта.....	25
11. Обзор современных катализаторов производства метанола.....	27
11.1.Высокотемпературные катализаторы.....	32
11.2.Низкотемпературные катализаторы .....	35
11.3. Методы приготовления катализаторов синтеза метанола.....	38
Список литературы.....	40
Содержание.....	41



**БАТМАНОВ К.Б.**

Методическое указание  
**«РОЛЬ КАТАЛИЗА В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕРАБОТКИ  
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ»**  
для расширенного и углубленного изучения  
дисциплины **«Катализ в химической технологии»**

Формат 60x84 1/12  
Объем 43 стр. 3,6 печатный лист  
Тираж 20 экз.,  
Отпечатано  
в редакционно-издательском отделе  
КГУТиИ им. Ш Есенова  
г.Актау, 32 мкр.