

## РЕФЕРАТ

Магістерська робота на тему:

«Дослідження рівномірності розподілу газу розробкою реактора синтезу метанола за низьким тиском»

Листів – 114; рисунків – 22; таблиць - 17; літературних джерел – 110; сторінок графічного матеріалу – 2;

Об'єкт дослідження – течія з раптовою зміною величини швидкості та перетікання потоку через елементи дослідження – порожні патрубки, діафрагми та дифузори.

Метою магістерської роботи є експериментальне дослідження рівномірності розподілу газу з розробкою реактора синтезу метанола при низькому тиску з допомогою патрубків та дифузорів.

Предмет дослідження - рівномірність розподілу потоку при різних умовах подачі повітря за висотою колонки та розподільних пристроях на виході з колонки, в тому числі і газових клапанів

Провести літературний огляд процесу синтезу метанола при низькому тиску, конструкцію реактора і його деталей, конструкцію введення газу в реактор, з метою виявлення нерівномірності розподілу потоку і можливістю створення нового розподільника;

Розробити схему експериментальну нової конструкції, і методи постановки та обробки експериментів для дослідження рівномірності розподілу газу через патрубки з дифузорами;

Новизна роботи – вперше експериментально одержані коефіцієнти рівномірності потоку при різних умовах подачі повітря за висотою колонки та розподільних пристроях на виході з колонки, в тому числі і газових клапанів з метою проектування нового реактора метанола.

Галузь застосування: нафтохімічна і хімічна промисловість. У майбутньому даний аналіз може бути застосований на виробництві.

Ключові слова: метанол, реактор, синтез, каталізатор, дифузор.

## ЗМІСТ

|   | Стор. |
|---|-------|
| Скорочення та умовні позначки.....  | 4     |
| Вступ.....  | 5     |
| 1. Аналітичний огляд.....   | 9     |
| 1.1. Історія, перспективні напрями отримання та використання метанолу.....  | 9     |
| 1.2. Рівноважні реакції утворення метанолу.....   | 20    |
| 1.3. Каталізатори синтезу метанолу.....   | 24    |
| 1.4. Швидкість реакції утворення метанолу.....  | 37    |
| 1.5. Вплив різних факторів на процес синтезу метанолу.....  | 43    |
| 1.6. Технологічні схеми виробництва метанолусирцю.....  | 52    |
| 1.7. Основна апаратура процесу одержання метанолу-сирцю.....  | 60    |
| 2. Новий реактор синтезу метанолу при низькому тиску з розподільником газу відповідно до патенту № 78789 України.....         | 67    |
| 3. Експериментальне дослідження рівномірності розподілу повітря.....  | 75    |
| 3.1. Опис схеми експериментальної установки.....  | 75    |
| 3.2. Методики проведення експерименту та обробки одержаних даних. Прибори та вимірювальна техніка.....                        | 84    |
| 3.3. Експериментальне дослідження розподілу повітря за двома порожніми короткими патрубками.....                              | 86    |
| 3.4. Експериментальне дослідження розподілу повітря за двома короткими патрубками з діафрагмою діаметром 10.7 мм.....         | 88    |
| 3.5. Експериментальне дослідження розподілу повітря за двома короткими патрубками з дифузорами діаметром 11.7 та 11.8 мм..... | 90    |
| 4. Обговорення результатів дослідження.....   | 92    |
| Висновки.....   | 99    |
| Перелік джерел посилання.....   | 101   |
| Додатки. Реактор синтезу метанолу. Вид загальний  |       |

## СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ

C – вуглець.

H – Водень.

O – кисень.

CH<sub>4</sub> – метан.

CH<sub>3</sub>OH – метиловий спирт.

HCHO – формальдегід.

H<sub>2</sub>O – вода.

ZnO – оксид цинку.

ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - цинкохроміт.

k - емпіричний коефіцієнт;

p<sub>co</sub> - парціальний тиск окису вуглецю на вході в колону, ат;

m - показник ступеня, що відображає вплив складу газу, температури і розміру зерна каталізатора ;

w - об'ємна швидкість подачі газу, ч ~};

n - показник ступеня, що залежить в основному від температури процесу.

ρ<sub>n,y</sub> – густина повітря за нормальних умов.

ρ<sub>p,y</sub> – густина повітря за робочих умов.

V<sub>p</sub><sup>∧</sup> – об'ємна витрата повітря за ротаметром РС- 7.

V<sub>p</sub> – об'ємна витрата повітря за ротаметром РС- 7 з врахуванням градуювання ротаметра.

S – площа поперечного перерізу колонки.мм<sup>3</sup>

W – швидкість повітря в колоні.м/с

μ – коефіцієнт динамічної в'язкості повітря за робочих умов.

ν – коефіцієнт кінематичної в'язкості повітря.

Re – число Рейнольдса в колонці.

V<sub>p1</sub> – об'ємна витрата повітря за ротаметром РС- 5 №1.

V<sub>p2</sub> – об'ємна витрата повітря за ротаметром РС- 5 №2.

K – коефіцієнт рівності витрат повітря за ротаметрами.

δ – відносна похибка розрахунку витрат повітря.

## ВСТУП

В таких галузях промисловості як хімічна, нафтохімічна і суміжних галузях для синтезу метанолу і розподілу газу за низьким тиском використовують реактори. Реактором називають апарат, в якому здійснюються хімічні процеси, що поєднують хімічні реакції з масообміном і теплопереносом.

Метанол-сирець є проміжним продуктом для отримання метанолу ректифікату. Метанол широко використовується як розчиник і як сировина у виробництві лаків, барвників та антифризів, антидетонаційних сумішей. У виробництві основного органічного синтезу метанол є вихідною сировиною для одержання великої кількості хімічних продуктів: оцтової кислоти, синтетичних бензинів, синтетичного каучуку, формаліну полівінілового спирту, карбамідоформадегідної смоли.

Реактор синтезу метанолу є апарат високого тиску, в який кількома шарами завантажений каталізатор. Основна кількість синтез-газу подається в верх реактора і низхідним потоком проходить вниз по периферії апарату, по незаповнених каталізатором кільцевому зазору. Газ при цьому підігрівається, охолоджуючи стінки реактора з каталізатором. Але газ різної температури і подається не по всій периферії діаметра реактора. Таким чином, розробка реактора, що забезпечить рівномірний розподіл газу є актуальною науковою та практичною задачею, яка поставлена у магістерській роботі.

В основі магістерської роботи лежить ідея патенту України № 78789 «Пристрій для однорідного розподілу газу», одержаного на кафедрі машинознавства та обладнання промислових підприємств Східноукраїнського національного університета імені Володимира Даля.

Сутність ідеї рівного розподілу в у поперечному перерізі апарату полягає в тому, що пристрій являє собою конструкцію з вертикально вмонтованими патрубками в середині яких розміщені дифузори зі зменшеними по потоку вхідними отворами, твірні яких конфузори. При

набіганні потоку пари (газу) у патрубок в ньому здійснюється саморегулювальне стиснення перерізу потоку за рахунок зворотного потоку газу що дозволяє розподілити загальний потік рівно у кожний патрубок. У цілому початковий неоднорідний потік газу (пари) завдяки новому розподільнику сформує рівний профіль швидкості у поперечному перерізі апарату.

**Метою** магістерської роботи є експериментальне дослідження рівномірності розподілу газу з розробкою реактора синтезу метанолу за низьким тиском за допомогою патрубоків та дифузорів.

Для того щоб ми досягли поставлених задач треба:

- Провести літературний огляд процесу синтезу метанолу за низьким тиском, конструкцію ректора і його деталей , конструкцію введення газу в реактор, з метою виявлення нерівномірності розподілу потоку і можливістю створення нового розподільника;
- Розробити схему експериментальну нової конструкції, і методи постановки та обробки експериментів для дослідження рівномірності розподілу газу через патрубки з дифузорами;
- дослідити рівномірність потоку в разі наявності гідравлічного опору на виході з колонки, яка оснащена діафрагмами з вихідним отвором діаметром 11.7 мм;
- виконати експериментальні підготовчі роботи з метою визначення достовірності результатів, порівнявши експериментальні дані з теоретично визначеними за літературними джерелами;
- провести порівнювальний аналіз одержаних результатів з метою подальшого прогнозування рівномірності розподілу газу короткими патрубками з дифузорами.
- дослідити рівномірність потоку в разі газових клапанів (короткі патрубки з розміщеними в них короткими дифузорами), встановлених на виході з колонки відповідно до патенту № 78789 України.

**Методи дослідження.** Експериментальні дослідження рівного розподілу газу проводили в інституті на експериментальній установці кафедри машинознавства обладнання промислових підприємств. Робочою середою в установці було повітря, подачу якого здійснював поршневий компресор. Заміри дослідження робились за допомогою диференціального манометра, а контроль об'ємної витрати за допомогою ротаметра.

Статичну обробку експериментальних даних вели методом регресивного аналізу за допомогою самостійно розробленому алгоритмі у програмі Microsoft Excel 2010.

**Об'єкт дослідження** – течія з раптовою зміною величини швидкості та перетікання потоку через елементи дослідження – порожні патрубки, діафрагми та дифузори.

**Предмет дослідження** - рівномірність розподілу потоку при різних умовах подачі повітря за висотою колонки та розподільних пристроях на виході з колонки, в тому числі і газових клапанів

**Практична значимість отриманих результатів** – для хімічної промисловості полягає у створенні перспективного реактора підвищеної ефективності. Результати представляють інтерес для інженерів-конструкторів науково-дослідних та проектних організацій, пов'язаних з конструюванням нових та реконструкцією діючих реакторів.

**Новизна роботи** – вперше експериментально одержані коефіцієнти рівномірності потоку при різних умовах подачі повітря за висотою колонки та розподільних пристроях на виході з колонки, в тому числі і газових клапанів з метою проектування нового реактора метанолу.

**Публікації.** За темою дипломної роботи опубліковано 2 наукові роботи, серед них патент України №78789 та тези доповіді на XXII міжнародній науково-технічній конференції «Технологія 2019»

**Структура та обсяг магістерської роботи.** Магістерська робота складається з завдання, вступу, переліку умовних позначень, чотирьох розділів, висновків та списку використаних літературних джерел. Загальний

обсяг магістерської роботи становить 114 сторінок , з них 22 рисунки за текстом, 17 таблиць , список використаних джерел 111 з найменувань на сторінках, а також 2 додатка з зображенням загального виду реактора метанолу і його деталей.

## 1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД

### 1.1 Історія, перспективні напрями отримання та використання метанолу

Останнім часом набули розвитку процеси синтезу метанола в промисловості технології на низьких-температурних каталізаторах які містять мідь при тиску 5-30 МПа. Для підвищення техніко-економічних показників таких виробництв і зниження рівня забруднення навколишнього середовища проводяться розробки в області підвищення активності і селективності каталізаторів, зниження витрати енергетичних і матеріальних ресурсів, зменшення капітальних вкладень на створення обладнання, підвищення стабільності роботи великотоннажних агрегатів і використання низько потенціального тепла.

Поряд з традиційною технологією отримують розвиток нові напрями синтезу метанолу. Це каталітичне гідрування оксидів вуглецю з відведенням тепла із зони каталізу рідкими вуглеводнями, або трифазний синтез метанолу, парціальне окислення вуглеводнів, отримання метанолу паливного призначення і інтегральні схеми, що передбачають комплексну переробку вихідної сировини: метанол - аміак, ацетилен - метанол, метанол - оцтова кислота - бензол і ін.[1].

#### Трифазний синтез метанолу

В даний час в промисловості метанол отримують каталітичним гідруванням оксидів вуглецю в двофазній системі «газ - каталізатор».

Залежно від способу розміщення каталізатора, проходить ділення матеріальних потоків і методів регулювання температури реактору синтезу метанолу можна поділити на такі:

шахтні з адіабатичними шарами каталізатора, розміщений в одному або декількох послідовних реакторах;

трубчасті з відведенням тепла реакції із зони каталізу сторонім теплоносієм (вода, високо киплячі вуглеводні і інші);

з радіальним ходом газу;



з псевдо зрідженим шаром каталізатора.

При розробці високопродуктивних агрегатів синтезу метанолу за традиційною двухфазною системою з'являються обмеження, що знижують техніко-економічні показники процесу: неоднорідність розподілу газового потоку і температури по перетину і висоті реактора; труднощі використання тепла до гн.

Синтез метанолу безпосереднім окисленням природного газу

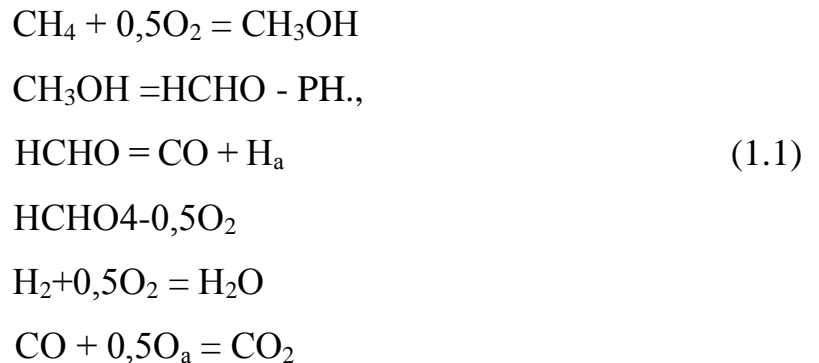
В якості одного з нових напрямків отримання метанолу, представляється перспективною пряме одностадійне отримання природного газу методом неповного окислення його до метанолу. Однак спроби дослідників з реалізації такого синтезу стикалися зі значними труднощами: низьким виходом корисних продуктів (метанол, формальдегід) і низькою селективністю процесу. В роботі [2] наведено аналіз відомих досліджень по окисленню метану і його гомологів.

При окисленні природного газу протікають паралельні і послідовні реакції окислення метану, його гомологів і проміжних продуктів реакції з утворенням спиртів, альдегідів, кетонів, кислот, ефірів і води. Отримати в цьому випадку метанол як товарний продукт, який відповідає вимогам якості на метанол-ректифікат, вельми складно.

Але отриманий при неповному окисленні природного газу метанольний продукт може бути використаний як інгібітор гідрато утворення при транспортуванні природного газу. З цього створюються локальні установки неповного окислення природного газу до метанольного продукту безпосередньо на газових промислах приділяється особлива увага [3]. Процес окислення природного газу до метанолу може проводитися двома способами: гомогенним [4] і каталітичним [5]. Для досягнення високої селективності за цільовими продуктами неповне окислення метану або його гомологів необхідно проводити при високих температурах (300-500 ° С). Продукти ж окислення метану метанол і формальдегід при цих температурах нестабільні

і беруть участь в наступних реакціях дегідрування і окислення з утворенням побічних продуктів води, діоксиду та оксиду вуглецю, водню.

В роботі [6] для реакції окислення метану запропонований наступний механізм процесу:



В процесі гомогенного окислення молекули метану активуються за рахунок термічного впливу або використання газових ініціаторів (хлор, оксиду азоту, озон, диметилловий ефір). В процесі каталітичного окислення крім термічного впливу на активування метану (і його гомологів) впливає каталізатор, який повинен володіти не тільки високою загальною активністю, а й високою селективністю: чи не стимулювати можливі паралельні або після послідовного перетворення вихідних речовин і проміжних продуктів неповного окислення в небажаних напрямках і, в першу чергу, в напрямку повного окислення. Послідовно з термодинамічної, точки зору, безумовно, більш вірогідно. Каталізатор повинен бути також стійким в умовах процесу окислення: під впливом реакційного середовища не перетворюватись в інші сполуки, вже не володіють заданими властивостями. За даними [7], найбільшою селективністю володіє каталізатор, що містить (% мас, в перерахунку на метал): 20% Zn, 20-40% Ni, решта - Cd. При температурі 350 ° С, тиску 9,8 МПа, об'ємної швидкості газу 35-Ю і концентрації кисню на вході в реактор 3% (об.) Виробничих 1 м<sup>3</sup> каталізатора становила 0,194 кг СН<sub>3</sub>ОН / с. У продуктах окислення природного газу міститься (% мас.): 54-58% метанолу, 30-35% води і інше - органічні домішки (спирти, альдегіди, кетони, ефіри, кислоти).

Продуктивність і селективність цинк-нікель-кадмієвих каталізаторів неповного окислення природного газу до метанольного продукту з часом роботи знижуються. Причому каталізатори, що містять 20-40% (мас.) Нікелю в перерахунку на метал, знижують свою продуктивність і селективність значно повільніша, ніж каталізатори, що містять понад 40% (мас.) Нікелю (температура 325 ° С, тиск 9,8 МПа, об'ємна швидкість газу 48-103 ч-1). Це обумовлено тим, що з часом активний рухливий кисень каталітичної системи (в основному, кисень оксиду нікелю) «знімається» компонентами природного газу, причому оксид нікелю частково відновлюється до нікелю металевого [8]. Оксиди цинку, кадмію або їх сполуки значно важче віддають свій кисень. Зі зміною фазового складу цинк-нікель кадмієвого каталізатора під впливом реакційного середовища і умов синтезу змінюється продуктивність і селективність каталізаторів. Дійсно, у вихідних каталізаторах є оксиди нікелю, кадмію, сліди карбону та кадмію і графіт; фаза оксиду цинку не виявлено. У працюючих зразках виявлені нові фази оксид цинку і нікель металевий.

При співосажденні бінарної системи на цинк-нікелевої основі утворюється однофазна система, що представляє собою безперервний твердий розчин заміщення основного карбонату нікелю і основного карбонату цинку [9]. При збільшенні нікелевого компонента в каталізаторі (більше 40% мас.) Оксид нікелю виходить за межі безперервного твердого розчину, що прискорює процес відновлення NiO. Аналогічні результати отримані для каталітичної системи NiO - MgO [10].

Процес гомогенного окислення природного газу до метанольного продукту досліджений на модельній установці [11] при температурах 280-400 ° С, тиску 5-15 МПа, концентрація кисню в вихідному газі 0,6-6,0%, питому витрату газу 0,18-1,11 м<sup>3</sup> / (м<sup>3</sup>-с). Температура початку окислення природного газу знаходиться в межах 290-315 ° С, і процес характеризується нестабільним режимом. При температурах вище 350 ° С в газовій фазі знижується концентрація метанолу, а концентрація оксидів вуглецю та водню зростає, т.

Е. При цьому прискорюються стадії дегідрування і окислення проміжних продуктів реакції.

При підвищенні концентрації кисню до 2,8-3,0% (об.) Вихід і концентрація метанолу та води в газовій фазі збільшується пропорційно. При більшій концентрації кисню характер зміни виходу води збережується, а метанолу стає протилежним вихід його зменшується. З інших побічних сполук виявлені ацетон, формальдегід, ацетальдегід, карбонові кислоти. Зі зростом концентрації кисню вміст етанолу і ацетона в конденсаті проходить через максимум [12], концентрації формальдегіда і ацетальдегіду безперервно підвищуються, а карбонових кислот знижує. При нестачі кисню (нижче 1,8% об.) Стадії дегідрування проміжних з'єднань прискорюються настільки, що селективність процесу знижується. При концентрації кисню більше 2,8% (об.) Прискорюються стадії повного окислення, що також призводить до зниження селективності. Найбільша ступінь перетворення метану в корисні продукти (40-46%) спостерігається при концентрації кисню 1,8-2,8% (об.).

З підвищенням тиску від 5 до 10 МПа концентрація метанола в газовій фазі і конденсаті збільшується. Виходи конденсату і метанолу при цьому підвищуються, вміст діоксиду вуглецю і водню в газі знижуються, а вміст оксиду вуглецю практично не змінюється. Максимальна концентрація метанолу в інтервалі цих тисків відповідає питомій витраті газової суміші, рівному 0,64 м<sup>3</sup> / (м<sup>3</sup>-с). При витрати газової суміші кількість утвореного діоксиду вуглецю і водню приблизно в 2 рази менше, ніж оксиду вуглецю. Ця різниця в виходах може бути обумовлено взаємодією оксиду вуглецю і водяного газу по реакції:



Для процесу гомогенного окислення природного газу до метанольного продукту визначені наступні оптимальні технологічні умови: температура 350-400 ° С, тиск 4,9-9,8 МПа; концентрація кисню на вході в реактор 2,5-3,5% (об.); питома витрата природного газу і повітря 0,55- 0,75 м<sup>3</sup> / (м<sup>3</sup>-с).

У дослідно промислових умовах при гомогенному окисненні природного газу повітрям при тиску 9,8 МПа, температурі реакційної суміші 390 ° С, витрати природного газу 750 м<sup>3</sup> / ч, концентрації кисню в вихідному газі 2,1% (об.) отримано метанольний продукт складу (% мас.): диметиловий ефір - 1,4, метилетилкетон - 0,16, ацетон - 0,91, формальдегід - 4,8, ацетальдегід - 1,6, метанол - 41,61, етанол - 2,53, пропанол-1-0,15, 2-метан пропанол-1 - 0,05, органічні домішки (нерозшифровані) -2,61, карбонова кислота (у перерахуванні на мурашину) -0,45, вода - 43,73. Продуктивність за загальним конденсату становить 18-24 кг / ч, ступінь перетворення кисню дорівнює 94-97% (відн.). В роботі [13] зроблено висновок, що основним кислотним компонентом в продуктах неповного окислення природного газу є оцтова кислота, мурашиної кислоти не виявлено.

Для каталітичного окислення природного газу установлені такі технологічні умови: температура 320 - 350 ° С, тиск 7,3 - 9,8 МПа, концентрація кисню на вході в реактор 2,5-3,5% (об.), об'ємна швидкість газу (15-25) - 103 ч-1.

В процесі окислення природного газу цинк нікель кадмієвий каталізатор необоротно дезактивується під впливом, [14] з'єднанні сірки. Допустимий вміст в газі сполук сірки в перерахунку на сірку - не більше 0,3 мг / м<sup>3</sup>.

Реалізація процесу отримання метанольного товару є неповним окисленням природного газу безпосередньо на газових промислах крім техніко-економічних міркувань вирішує екологічну проблему: виключається транспортування токсичного, вибухо і вогненебезпечного метанолу на далекі відстані.

Синтез метанолу і спиртів C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> з оксиду вуглецю і водню

Зростаюча потреба в нафті при обмеженості її ресурсів і швидкому зростанні цін висуває на перший план в справжній час проблему економії нафти за рахунок синтетичних високооктанових добавок, одержуваних з сировини ненафтового виходу (природний газ, вугілля, торф, сланці ,

промислові сільськогосподарські відходи, природні карбонати і вода). До таких добавок відносяться метанол і спирти C2-C4.

Метанол використовується в якості високооктанової складової паливних композицій, а спирти, зокрема 2 метил-пропанол-1-в якості складової, стабілізуюче паливо проти розшаровування [15-16]. При добавках спиртів до моторних палив вирішує такі проблеми, як економія палива, зниження рівня токсичності вихлопних газів і, відповідно, зниження забруднення навколишнього середовища, вище якості базових моторних палив, особливо його октанового числа.

Для забезпечення народного господарства «спиртової» композицією в необхідній кількості розробляється технологія спільного виробництва метанолу та спиртів C2-C4, сировиною для виробництва яких служить природний газ, а в перспективі вугілля. При синтезі метанолу і спиртів C2-C4 одночасно протікають реакції освіти інших спиртів, ефірів, діоксида вуглецю, води, вуглеводнів етану, пропану та інших.

На відміну від термодинамічних можливих виходів продуктів цих реакцій в реальних умовах переважає метанол. При підвищенні температури в інтервалі 300-400 ° C залежності зміни виходу метанолу має екстремальний характер, а вихід метану, діоксида вуглецю, води і 2-метілпропанол при цих же умовах безперервно підвищується. З підвищенням температури рівноваги концентрація і реальний вихід діоксида вуглецю зближуються, а при 390-400 ° C практично збігаються. Це свідчить про те, що реакція при даному складі газу при 390-400 ° C протікає в рівноважних умовах.

Закономірності утворення метанолу, з одного боку, і діоксида вуглецю, метану, води і 2-метілпропанола-1, з другою, при зміні температури мають різний характер.

З підвищенням співвідношення H<sub>2</sub>: CO в газі, що надходить на каталізатор, вихід метанолу проходить через максимум, а виходи 2-метілпропанола-1, метану і діоксида вуглецю безперервно знижуються, причому кількість утвореного діоксида вуглецю знижується особливо різко.

Таким чином, як і в рази впливу температури, закономірності освіти метанолу, з одного боку, і 2-метілпропанола-1, метану, діоксиду вуглецю, з іншого, від співвідношення  $H_2: CO$  мають різний характер.

При підвищенні концентрації діоксиду вуглецю в вихідному газі від 0,5 до 6,0% (об.) При співвідношенні  $H_2: CO$ , рівному 2,9, виходи 2-метілпропанола-I, метану і діоксиду вуглецю зменшуються; вихід води збільшується [17]. Залежно від концентрації діоксиду вуглецю при даному складі вихідного газу і температурі реакція може бути зворотною. Так, з підвищенням концентрації діоксиду вуглецю від 0,5 до 4,5% (об.) Вона протікає в прямому напрямку, причому кількість утворюваного діоксиду вуглецю знижується; при 4,5% (об.)  $CO_2$  склад газу по реакції не змінюється. При концентрації діоксиду вуглецю більше 4,5% (об.) Спостерігається витрата його т. Е. Реакція протікає вже в зворотному напрямку. Незважаючи на те, що з підвищенням концентрації діоксиду вуглецю вихід метил пропанола і метану (що супроводжується утворенням води) зменшується, вихід води в цілому збільшується [18]. Можна припустити, що в процесі спільного синтезу метанолу і спиртів  $C_2-C_4$  освіти метанолу протікає переважно на окислених центрах, а спиртів, метану і діоксиду вуглецю - на відроджених центрах. Реакції освіти спиртів і метану супроводжуються утворенням води, а реакція освіти діоксиду вуглецю в залежності від складу вихідного газу і температури може протікати з утворенням або витрачанням води. При протіканні реакцій і виділяється вода, яка в силу високої адсорбційної здатності займає активну поверхню відновлених центрів каталізатора і, відповідно, знижує швидкість утворення спиртів  $C_2-C_4$ . Для видалення води з поверхні каталізатора необхідно інтенсифікувати процес конверсії оксиду вуглецю водяною парою . Останнє за рахунок підвищення температури в зоні каталізу і відносини  $CO: H_2$ , зниження концентрації діоксиду вуглецю в вихідному газі. Таким чином, каталізатор і технологічні умови [19] повинні стимулювати інтенсивне протікання двох сполучених процесів-конверсії оксиду вуглецю і освіти метил пропанола. При зниженні швидкості реакції знижується і швидкість реакції

концентрації діоксиду вуглецю і співвідношення  $H_2::CO$  в вихідному газі, швидкість зменшується, а при певних умовах вона починає протікати в протилежному напрямку. Сказане вище про вплив реакції на швидкість утворення метил пропанола підтверджується експериментальними даними: з підвищенням температури [20], зниженням концентрації діоксиду вуглецю і співвідношення  $H_2:CO$  вихід метил пропанола збільшується.

Представляє практичний інтерес оцінити, чи утворюється діоксид вуглецю тільки по реакції або по іншим реакціям. Для з'ясування цього були визначені зміни від температури теоретичних і експериментальних значень константи рівноваги реакції.

### НОВІ НАПРЯМКИ ВИКОРИСТАННЯ МЕТАНОЛУ

Традиційним і найбільш великим споживачем метанола є виробництво формальдегіду, використовуваного для збагачення смол, пластичних мас, синтетичних волокон. В 1990 році частка споживання метанола для виробництва формальдегіду за рахунок нових напрямків отримання метанола знизиться до 37%, хоча обсяг споживання метанола при цьому буде невідомо зростати.

В останні роки інтерес до метанола різко зріс. По-перше, як вже було зазначено, метанол може бути використаний в якості компонента моторних палив і як напівпродукт для виробництва синтетичного бензину або високооктанових добавок до моторних палив – метил-трет-бутилового і метил-трет-пентилового ефірів [21]. По-друге, оскільки метанол виходить з будь-якого вуглеводневої сировини, розширення областей застосування його в перспективі може бути забезпечено такою потужною сировинною базою, як вугілля [22], природні карбонати а також промисловими або сільськогосподарськими відходами.

Найбільш важливим новим напрямком використання метанола є додавання його в якості високооктанового компонента до моторних палив, і, за даними [23], тільки по Західній Європі передбачається зростання потреби в метанолі для цих цілей до 18 млн. т до 1990 р. Ведуться також досліджування



по синтезу органічних сполук на базі метанолу, по використанню метанолу для отримання білково-вітамінних концентратів, синтетичного бензину та ін. [24]. Нижче розглядаються основні з уже здійснюваних і перспективних нових напрямків використання метанолу.

Використання метанолу в якості компонента моторного палива дозволяє вирішити наступні актуальні проблеми:

1) знизити витрату моторних палив за рахунок залучення в ресурси сировини ненафтового походження;

2) підвищити якість моторних палив за рахунок високих октановим нових чисел спиртів при одночасному зниженні витрат в процесі переробки нафти в високо ароматизовані фракції бензинів і припинити використання токсичного і забруднючого доквілля тетраетил свинцю;

3) знизити рівень токсичності вихлопних газів, особливо по оксидам вуглецю і азоту, сполук свинцю та вуглеводів-пологів. Для карбюраторних двигунів без їх реконструкції можна використовувати до 30% (мас.) Добавки метанолу з стабілізується торами.

Однак бензино метанольні суміші мають істотний недолік: вони розшаровуються в присутності невеликої кількості води вже при кімнатній температурі і тоді непридатні для експлуатації. Для підвищення стабільності бензино метанольних сумішей використовують спирти (С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>), складні ефіри і карбонові кислоти. Кращими стабілізується властивостями, за даними зарубіжних і вітчизняних розробок [25, 26], має метил пропанол. Підвищенню стабільності бензино метанольних сумішей сприяє підвищення концентрації ароматичних сполук у вихідному бензині. При певних умовах (високо ароматизований бензин і м'який клімат) можна використовувати суміші бензину з метанолом без стабілізуючих добавок. При використанні, добавок метанола до бензину слід враховувати якість вихідного бензину, кліматичні умови, способи зберігання і транспортування.

Авторами роботи [27] досліджені умови фазової стабільності бензино метанольних сумішей по температурі початку помутніння сумішей відомого

складу. Зі збільшенням утримування ароматичних вуглеводів в вихідному базовому бензині стабільність бензино метанольних сумішей підвищується [28]. Залежність температури розшарування бензино метанольних сумішей від концентрації метанолу має екстра-мінімальний характер: максимальні температури розшарування (або мінімальна стабільність) відповідають концентрації метанолу 35-40% (мас.).

Досліджено також вплив концентрації води, стабілізується і метанолу на стабільність бензино метанольних сумішей. При збільшенні концентрації води від 0,07 до 0,8% (мас.) Залежність температури розшарування від концентрації метанола проходить через максимум, а при концентрації води більше 1% (мас.) В областях низьких концентрацій метанолу (10-20% мас.) з'являється перегин. Причому, чим вище концентрація метил пропанолу в бензино метанольних сумішах, тим при більш високому вмісті води спостерігається перегин на кривих, що описує залежність розшарування від концентрації метанолу. Характерно, що при високих концентраціях метанолу (60-80% мас.) Стабільність сумішей незначно залежить від концентрації води, в той час як при низьких концентраціях метанолу цей вплив проявляється різко.

У потрійній системі бензин - метанол – метил пропанол, бензин і метанол втручаються у всіх співвідношеннях при концентрації метил пропанолу не нижче 3% (мас.) - При 15 ° С, 6% (мас.) - при 0 ° С, 9% (мас.) - при мінус 15 ° С, 12,5% (мас.) - при мінус 30 ° С і 15,5% (мас.) - при мінус 45 ° С. Отримані дані були використані при розробленні рецептури бензино метанольній суміші з температурою помутніння не вище -45 ° С (ТУ 6-03-32-1-81) [28].

Випробування бензино-метанольних сумішей в реальних умовах експлуатації вантажних автомобілів в різні пори року і в різних кліматичних поясах показали позитивні результати: знижуються витрата бензину, рівень токсичності вихлопних газів і підвищуються к.к.д. і потужність двигуна.

Експлуатаційні властивості бензино метанольних сумішей, використаних в якості моторного палива, і результати їх випробувань.

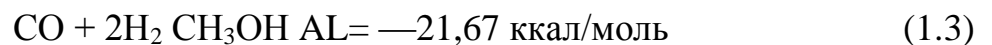
Крім індивідуальної добавки до моторним палив метанол може бути використаний для отримання метил-трет-бутилового і метил-трет-пентілового ефірів [29].

Таким чином, випробування бензино метанольних сумішей, проведено в нашій країні і за кордоном, показали технічну можливість, економічну і екологічну доцільність використання метанолу і метил пропанола в якості високооктанових добавок до моторних палив.

Для економії нафтохімічної сировини становить інтерес процес отримання етанолу методом гомологізації метанолу. Процес проводиться при температурі 150-300 ° С, тиску 4,9-78,4 МПа в присутності каталізаторів. З етанолу методом дегідратації синтезують етилен, одержуваний час з продуктів нафтопереробки. Таким чином, в перспективі можливе отримання олефінів, зокрема, цілена з вугілля за схемою: вугілля-> синтез-газ-> метанол-> етанол=> етилен.

## 1.2 Рівноважні реакції утворення метанолу

Процес отримання метанолу заснований на взаємодії окису: вуглецю і водню по оборотної екзотермічної реакції:



Синтез проводять на каталізаторах при підвищених температурах і тиску. Рівновага реакції було предметом численних експериментальних і теоретичних досліджень. Результати цих робіт досить узагальнені А. В. Фростом, В. М. Чередніченко і Д. Б. Казарновською.

Константа рівноваги реакції може бути розрахована за рівнянням, запропонованим Фростом або за рівнянням Тьомкіна і Чередніченко.

При виведенні останнього рівняння вперше було враховано, що пари метанолу помітно асоційовані. Можна вважати, що розрахунок константи рівноваги з цього рівняння найбільш теоретично обґрунтований.

Константи рівноваги, обчислені за вказаними рівнянням, досить добре

збігаються у всьому зазначеному інтервалі температур, що підтверджується наступними розрахунковими даними.

Експериментальне визначення константи рівноваги дало не однозначні результати. Це швидше за все пояснюється тим, що при атмосферному тиску рівноважні концентрації метанолу в газі невеликі і визначення  $\text{CH}_3\text{OH}$  методами аналізу, якими користувалися автори, призводило до значних помилок при розподілу константи рівноваги. При підвищенні тиску рівноважні концентрації метанолу зростають [30]. Однак в цих умовах починає протікати значне число побічних реакцій за участю як метанолу, так і окису вуглецю і водню, що в кінцевому підсумку спотворює одержувані результати.

Вплив тиску (від 100 до 1000 ат) і температури (від 100 до 900 ° С) на константу рівноваги вивчено в роботі.

Стан рівноваги реакції освіти метанолу зазвичай розраховують через коефіцієнти летючості чистих компонентів з використанням методики, розробленої Ньютоном і Доджем. Залежність рівноважної концентрації метанолу від температури і тиску, розрахована за цим методу.

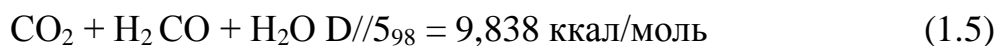
Однак і цей метод, як показано в роботі, не дає гарантії помилок внаслідок відхилення поведінки реакції компонентів від законів ідеальних газів. Найбільш надійні значення рівноважної концентрації метанолу можуть бути отримані при використуванні експериментальних даних про стисливості сумішей ( $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$ ) і ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ), які визначені для широкого інтервалу тисків і температур. Результати розрахунків, добре збігаються з результатами розрахунку методом через коефіцієнти летючості до 150-200 ат; для тиску вище 200 ат результати розрахунку по методу Д. Б. Казарняська вважає недостатньо точними [31].

Тепловий ефект реакції синтезу метанолу збільшується з підвищення тиску. Вплив температури найбільш помітно в інтервалі 100-300 ат. Якщо врахувати теплоту змішання метанола з газами (змішання йде з поглинанням

тепла), то сумарний тепловий ефект реакції утворення метанолу при 300 ат з підвищенням температури від 275 до 350 ° С змінюється від 23,78 до 23,80 ккал / моль метанолу. При підвищенні тиску від 1 до 300 ат при 350 ° С сумарний тепловий ефект збільшується від 23,3 до 23,8 ккал / моль.

Рівноважні концентрації метанолу зростають при підвищенні тиску; найбільш різко вплив тиску проявляється при підвищених температурах до 300 ат (При подальшому підвищенні тиску вплив його слабшає). Вплив температури більш сильно позначається при 50-100 ат .

У промислових умовах синтез метанолу йде в присутності інертних до даного процесу газів (азоту, аргону, метану) і двоокису вуглецю. Інертні гази, як відомо, знижують ефективний тиск реагуючих компонентів при синтезі, але не роблять впливу на рівновагу реакції утворення метанолу двоокис вуглецю бере участь в хімічній взаємодії компонентів в умовах синтезу. Так, при наявності водню, окису і дву-окису вуглецю в вихідному газі одночасно з реакцією утворення метанолу йде процес відновлення двоокису вуглецю:



Остання реакція в умовах синтезу протікає практично до рівноваги, а внаслідок цього двоокис вуглецю може викликати вплив на рівноважну концентрацію метанолу. Ступінь впливу визначається концентраціями реагуючих компонентів і технологічними параметрами процесу. У будь-якому випадку можна знехтувати участю двоокису вуглецю в побічних реакціях через незначну кількість утворюється домішок, але не можна зневажити реакцією відновлення двоокису вуглецю.

Вихідна газова суміш містить 10,6 об'ємно. % CO, 74,2 об'ємно. % H<sub>2</sub>, 13,95 об'ємно. % (CH<sub>4</sub> + N<sub>2</sub>) і 1,25 об'ємно. % CO<sub>2</sub>. Приблизно такий склад газу виходить при паровій конверсії природного газу в присутності двоокису вуглецю (званої надалі паро-вуглекислотою конверсією) при відношенні H<sub>2</sub>: CO ~ 7 в циклі синтезу. Розрахунки проведені за коефіцієнтами летючості,

визначеним за графіками Ньютона [32]; значення  $K$  / чисельні з використанням методів статистичної механіки.

Зі збільшенням вмісту двоокису вуглецю в газі і одночасним зниженні концентрації інертних компонентів рівноважна концентрація метанолу в газі збільшується. Ступінь перетворення окису і двоокису вуглецю в метанол падає. Метанол в конденсаті знижується до 75,8%, відповідно збільшується вміст води.

Найбільш істотно рівноважна концентрація метанолу при температурі вище 340 ° С. У цих умовах дещо зростає вміст води в метанолі-сирецю і зменшується при обертанні вугле вмісних компонентів, причому найбільш різкого окису вуглецю .

При підвищенні тиску вихід метанолу збільшується майже прямо пропорційно тиску. Ступінь перетворення окису вуглецю різко зростає, що позитивно відбивається на збільшенні змісту метанолу в рідкій фазі після конденсації, що не дивлячись на одночасне підвищення ступеня перетворення  $\text{CO}_2$ .

Як видно для вище вказаного складу вихідного газу з підвищенням відносини  $\text{H}_2$ :  $\text{CO}$  в циркуляційному газі ступінь перетворення вуглець компонентів зростає, причому більшою мірою збільшується рівноважна ступінь перетворення двоокису вуглецю.

Цікаво розглянути зміну рівноважних концентрацій компонентів в умовах виробництва метанолу при 50 ат на низько температурних мідь-цинк-алюмінієвих каталізаторах. Для розрахунку прийнятий наступний склад газової суміші на вході в колону синтеза: 16 об'ємно. %  $\text{CO}$ , 58 об'ємно. %  $\text{H}_2$ , 20 об'ємно. % ( $\text{CH}_4 + \text{N}_2$ ) і 6 об'ємно. %  $\text{CO}_2$ . При розрахунку враховувалася, що тимчасова реакція освіти метанолу йде реакція відновлення  $\text{CO}_2$  воднем.

Слід зазначити, що при 50 ат температура є важливішим фактором, що впливає на рівноважну концентрацію метанолу. Так, при підвищенні температури від 180 до 300 ° С рівноважна концентрація метанолу в газі

знижується більш ніж в 7 разів. Ступінь перетворення оксидів вуглецю в метанолі при цьому зменшується з 75,3 до 14,6%.

При підвищенні вмісту двоокису вуглецю в вихідному газі концентрація метанолу в рівноважних умовах залишається практичною, ступінь перетворення оксидів вуглецю в метанолі незначно знижується. Зростає ступінь відновлення двоокису вуглецю воднем, в результаті чого знижується концентрації метанолу в конденсаті.

При збільшенні концентрації окису вуглецю в вихідному газі за рахунок зниження інертних компонентів, т. Е. Фактично при зменшенні відносини  $H_2:CO$ , рівноважна концентрація метанола зростає пропорційно підвищенню вмісту окису вуглецю. Відповідно до рівновагою реакції відновлення двоокису вуглецю ступінь відновлення  $CO_2$  в цих у зменшується мовах, що призводить до зниження рівноважного змісту води в газі і відповідно в конденсаті.

Таким чином, на підставі термодинамічних досліджень впливу різних параметрів на рівновагу реакції утворення метанолу на різних каталізаторах можна сказати, що процес синтеза на цинк-хромовому каталізаторі, що працює в інтервалі  $360-380^\circ C$ , доцільно проводити при тиску вище 200 ат. На низькотемпературних каталізаторах, експлуатованих в діапазоні температур  $220-280^\circ C$ , [33] можлива робота при тисках нижче 100 ат, причому чим нижче температура, тим нижче може бути і тиск. Вплив реакції відновлення двоокису вуглецю водоростей-будинок на рівноважну концентрацію метанолу збільшується при підвищенні тиску і відносини  $H_2:CO$ , а також при зниженні температури.

### 1.3 Каталізатор синтезу метанолу

Інтенсифікація виробництва метанолу, створення великих однолінійних установок і підвищення якості товарного продукту багато в чому визначаються активністю, селективністю і термостійкістю застосовуваних каталізаторів. Залежно від хімічного складу каталізаторів, наявності в них сумішей оксидів вуглецю і водню можуть бути отримані різноманітні сполуки [34]. Питання

розробки, досліджування та впровадження в промисловість каталізаторів синтезу метанолу найбільш повно відображені в роботах.

Використовувані в даний час в промисловості каталізатори синтезу метанолу поділяють на високотемпературні (цинк-хромові, цинк-хромові з добавкою з'єднань міді) і низькотемпературні (цинк-мідь-алюмінієві, цинк хромо-мідні та інші які містять мідь контакти). Їх виробництво включає дві основні стадії: приготування контактної маси і відновлення її до активного стану.

Методи приготування каталізаторів різні; в роботі [35] запропонована наступна класифікація:

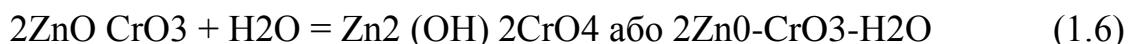
- 1а, 1б) співосадження з суміші розчинів і осадження на носій;
- 2а) термічний розклад суміші солей компонентів;
- 2б) адсорбційна нанесення з водних розчинів;
- 2в) адсорбційна нанесення з наведених розчинів;
- 3а) змішання сухих і гелеобразних компонентів;
- 3б) «мокре» змішування порошків в присутності рідин, сприяють взаємодії компонентів.

Для всіх каталізаторів шкідливими домішками є залізо, нікель і кобальт, так як вони прискорюють побічні процеси (зокрема, метанування) і інтенсивно підвищують температуру в зоні каталізу. Домішки лужних з'єднань знижують селективність процесу по метанолу, стимулюють утворення вищих спиртів. Сполуки сірки та хлору контактні отрути, необоротно дезактивуючі каталізатори. Тому в процесі приготування і відновлення каталізаторів до якості вихідної сировини і напівпродуктів за змістом, домішок висувають високі вимоги.

Високотемпературні каталізатори. Цинк-хромові каталізатори готують змішуванням оксиду цинку з триоксидом хрому  $\text{CrO}_3$  в присутності води і спільним осадженням солей цинка і хрому. Залежно від кількості води, що розрізняють «сухий», «полумокрий» і «мокий» способи приготування



каталізаторів. У процесі змішування оксиди цинку і хрому взаємодіють один з одним і з водою, утворюючи основний хромат цинку по реакції [36]:

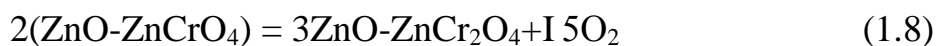
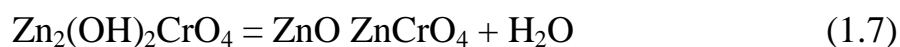


Невідновлена контактна маса містить (в% мас.): (55,0 ± 1,5)% ZnO, (34,0 ± 1,0)% CrO<sub>3</sub>, (1,3-1,5)% графіту, не більше 2, 0% гідроскопічної води.

Основним недоліком «сухого» способу є те, що отримується каталізатор неоднорідний за складом, що утворює частинки основного хромата різні за розмірами. У приготовлених зразках виявлені непрореаговані оксиди цинку і хрому, що негативно впливають на якість каталізатора [37].

При «полумокрому» способі кількість води, що додається по відношенню до маси змішуючих сухих сполук становить 0,3-0,4 [38], при «мокрому» способі 1,3. Каталізатори, приготовлені «полумокрому» і «мокрим» способами, більш однорідні за хімічним складом, пористі і мають високу механічну міцність.

Активна форма цинк-хромового каталізатора утворюється на стадії відновлення. Формування активної поверхні каталізатора проводиться в інертному середовищі азоті; при температурі 250 ° С виділяється вода, а при 350 ° С і вище хромат цинку розкладається до хромита:



Продукти розкладання оксид цинку і хромат цинку рентгеноаморфні, а зі збільшенням температури кристалізується. Пориста структура цинк-хромових каталізаторів, прокален в потоці азоту, характеризується відсутністю дрібних пір, низькою питомою поверхнею і, як наслідок, Такі каталізатори мають низьку продуктивність і селективність [39].

Температура формування цинк-хромових каталізаторів значно знижується при обробці контакту в середовищі, в якості якої можуть бути різні гази-синтез-газ, циркуляційний газ, водень, азотно-воднева суміш.

Відновлення здійснюють в колоні синтезу або поза нею, в рухомому або псевдозрідженному шарі.

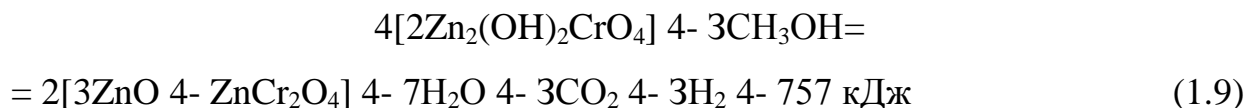
При цьому формується пориста структура з дрібними порами, питома поверхня контакту збільшується і становить понад 100-150 м<sup>2</sup> / г. Хімічний склад відновлених промислових цинк-хромових каталізаторів відповідає формулі,  $3\text{ZnO-ZnCr}_2\text{O}_4$ . В результаті зміни хімічного складу і пористої структури зменшується обсяг зерен каталізатора на 10-15% і відповідно після відновлення зменшується в цілому обсяг каталізатора в колоні синтезу на 10-15%.

У промислових умовах каталізатор відновлюється безпосередньо в колоні синтезу при тиску 9,8-14,7 МПа, об'ємної швидкості подачі газу (2,5-10) -103 ч<sup>-1</sup> і при повільному підйомі температури за графіком [40]. При порушенні режиму відновлення можливе самовільне різке підвищення температури, яке призводить до спікання і втрати активності каталізатора. Для зменшення швидкості відновлення каталізатора початковий газ розбавляють інертними газами. Процес контролюють за обсягом зливаючої води, що утворюється в результаті відновлення, - не більше 5-8 л / год з 1 м<sup>3</sup> каталізатора. Процес відновлення в колоні синтезу триває 7-8 діб.

Недоліки відновлення каталізатора в колоні синтезу очевидні: тривалість процесу, нераціональне використання реакційного обсягу в зв'язку зі зменшенням обсягу каталізатора, можливість локальних перегрівів і спікання каталізатора. Для їх усунення в Інституті фізичної хімії АН УРСР був розроблений спосіб поза колонного відновлення каталізатора [41] при атмосферному тиску і змінної концентрації водню. В якості розчинника використовували азот або діоксид вуглецю. Швидкість відновлення цинк-хромового каталізатора збільшується зі зростанням концентрації по огрядній і гальмується парами води.

В даний час в промисловість впроваджений більш простий і економічний спосіб поза колонного відновлення цинк-хромового каталізатора парами метанолу [42] при атмосферному і підвищеному тиску в інтервалі

температур 170-230 ° С протягом 8-36 год. Процес в загальному вигляді можна записати сумарну реакцію:



Використання парів метанолу в якості відновника зменшує небезпеку перегріву каталізатора, виключає трансформаційні зміни циркуляційних компресорів і складної системи очистки і осушення газу-відновника (як у випадку застосування азотно-водневої суміші). Каталізатор, приготований «напів мокрим» способом з добавками вольфраму [43] і відновлений парами метанолу (каталізатор СМС-4 ТУ-09-5504-78) використовується практично на всіх виробництвах метанолу.

Виробництво каталізаторів методом спільного обкладання включає такі стадії: осадження гідратів цинку і хрому з розчину їх нітратів 20% м розчином карбонату амонію, промивку, сушку, прожарювання в струмі водню і пресування контактної маси.

Основне формування активної фази каталізатора проходить на стадії прожарювання при взаємодії оксидів цинку і хрому в твердому стані з реакції



Оптимальний хімічний склад обкладаного каталізатора відповідає формулі  $2,5\text{ZnO-ZnCr}_2\text{O}_4$  [43]. Взаємодія оксидів в твердій фазі в потоці повітря протікає при високих температурах: при 400 ° С утворюються лише фази оксидів цинку і хрому, а при 800 ° С утворюється хромит цинку. Раніше зазначалося, що при високих температурах виходять зразки з малою питомою поверхнею і відповідно низькою продуктивністю. Тому стадію прожарювання проводять в токи відновного газу - водню, при цьому хромит цинку виходить вже при 400 ° С.

Каталізатори, отримані методом співосадження, мають високу питому поверхню і активність, меншою (на 30-36%) насипною масою в порівнянні з каталізатором, приготованим «сухим» способом. До недоліків методу слідує

віднести використання дефіцитної сировини і проблему очищення утворювання стічних вод.

Введення в попередньо відновлений цинк-хромовий каталізатор 6-8% (мас.). Міді підвищує продуктивність каталізатора і селективність процесу [44]. Технологія нанесення міді на поверхню співосадження каталізатора включає просочення контактної маси мідно аміачним розчином бікарбонату міді, сушку при 130-140 ° С і прожарювання в тоці повітря при 250 ° С. В результаті прожарювання на поверхні контакту утворюється оксид міді. Відновлення оксиду міді здійснюється в колоні синтеза при 300 ° С.

На базі каталізатора СМС-4 запропонована технологія запролення каталізатора СМС-5, що містить мідь [45], який володіє більш низькотемпературними властивостями. Активність каталізатора СМС-5 при температурах 280-340 ° С вище, при 360 ° С практично на одному рівні, а при 380 ° С нижче, ніж співосадження каталізатора, промотованого міддю [46]. При тривалій експлуатації агрегатів через забруднення трубок зменшується коефіцієнт теплопередачі рекупераційного теплообмінника колони синтезу. Це призводить до необхідності зниження подачі вихідного газу, а також до більшого споживання енергії з боку для нагріву газу на вході в колону. Для усунення цього недоліку запропоновано на першій полиці по ходу газу каталізатор СМС-5, а на наступних СМС-4, що дозволило забезпечити автотермічний режим роботи колони при 260-380 ° С проти 310-400 ° С при завантаженні одного каталізатора СМС-4 [47]. Промислові випробування пошаровим завантаження каталізаторів СМС-5 і СМС-4 показали, що якість метанолу-сирцю підвищується і ступінь перетворення оксидів вуглецю збільшується.

В даний час на агрегатах синтезу метанолу при тиску 27,5-43,1 МПа використовується в основному каталізатор СМС-4 і частково цинк-хромовий каталізатор (отримується «сухим» змішанням), а також СМС-5 в поєднанні з СМС-4. Каталізатори СМС-4 і СМС-5 виготовляють на обладнанні, призначеному для приготування цинк-хромового каталізатора; перевага

останнього - відсутність викидів шкідливих компонентів в атмосферу і стічні води.

Низькотемпературні каталізатори. Зниження температури синтезу метанолу сприяє підвищенню рівноважних виходів метанолу, збільшення селективності процесу і дозволяє проводити його при зниженому тиску. Встановлено, що значного зниження температури в реакції синтезу метанола можна досягти в присутності каталізаторів на основі міді в композиції її з цинком, алюмінієм, хромом, марганцем, натрієм та іншими елементами [48].

У Радянському Союзі дослідження були розпочаті в 1928 р під керівництвом академіка В. А. Плотнікова. Визначено, що найбільш активними є каталізатори, що містять оксиди міді, цинку і хрому (відповідно 71,0, 25,8 і 3,2% мас.). Виявлено, що активність каталізаторів які містять мідь збільшується після обробки діоксидом вуглецю, а стабільність - при зниженні тиску синтезу [49].

Незважаючи на більш високу активність і селективність міді вмісних каталізаторів мідні контакти в той час не отримали промислового застосування внаслідок забруднення вихідної сировини контактними отрутами. Вони виявилися дуже чутливими до сполук сірки, хлору, карбонільним з'єднанням металів VIII групи періодичної системи (залізо, нікель, кобальт).

У наступні роки низько температурні каталізатори були вдосконалені і одночасно проведено комплекс заходів з очищення вихідного газу, що з відповідним апаратним оформленням дозволило створити промислові агрегати низько температурного синтезу. Це перш за все відноситься до мідь-цинк-алюмінієвому каталізатору Бласяка, тримаючий 61% (мас.)  $\text{CuO}$ , 27% (мас.)  $\text{ZnO}$ , 7,7% (мас.)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [50]. Однак температурний діапазон ефективної роботи цього каталізатора дуже вузький, активність його згодом різко знижується, він не має достатню міцність і чутливий до перегрівів і контактних отрут. У міру зниження активності каталізатора для підтримки заданої продуктивності і агрегату підвищують тиск і температуру синтезу.

Впродовж останнього десятиріччя характеризується інтенсивним зростанням виробництва метанолу, причому понад 80% за цей час потужності доводиться на агрегати з низькотемпературним катализатором [51]. Найбільшого поширення і визнання отримали низькотемпературні катализатори, розроблені фірмами ICI (Великобританія) і Lurgi (ФРН).

Катализатор фірми ICI повинен містити не менше 20% (мас.) Міді і не більше 70% (мас.) Цинку, а також ще один метал II-IV групи, оксид якого важко відновлюється [52]. Проведений аналіз низькотемпературних катализаторів дослідження впливу хімічного складу на активність і стабільність каталітичних низькотемпературних систем  $\text{Cu-Zn-Cr}$  і  $\text{Cu-Zn-Al}$  показав [53], що оптимальне співвідношення міді до цинку знаходиться в межах від 80 2: 1 до 3: 1. З'єднання заліза, нікеля, сірки і натрію негативно впливають на катализатор, а ванадій, вольфрам, молібден і церій - інертні домішки.

Для виробництва метанолу при 20 тиску 3,9-5,9 МПа розроблено вітчизняний низькотемпературний катализатор СНМ-1 (Северодонецький низькотемпературний метанольний), що містить до відновлення 52- 54% (мас.)  $\text{CuO}$ , 24-28% (мас.)  $\text{ZnO}$  і 5-6% (мас.)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [54]. За складом він ідентичний катализатору фірми ICI [55] і проявляє високу активність при температурах 220-280 ° С (освоєно промислове виробництво катализатора СНМ-1, вимоги до його якості відображені в ТУ-09-5503-78).

Міді вмісні катализатори синтезу метанолу після відновлення, роботи і подальшого контакту з повітрям, наприклад, при вивантаженні, схильні до пірофорну. Пірофорн обумовлена окисленням на поверхні міді адсорбований водню, оксиду вуглецю, метанолу. Встановлено, що роль водню зводиться тільки до ініціювання дії на початку реакції: тепло, що виділяється при окисленні водню, прискорює окислення металеві міді. Для запобігання пірофорну мідних катализаторів при вивантаженні проводять поступове окислення його поверхні будь-яким окислювачем паром або киснем.

Пасивація катализатора СНМ-1 вивчена і відпрацьована в досвідчених

і промислових умовах [56]. Вона проводиться в промислових умовах шляхом поступової подачі повітря в азот (99,98% N<sub>2</sub>). циркулює через реактор. Температурний режим в реакторі регулюється за рахунок зміни концентрації кисню на вході в реактор. У початковий період вона становить 0,4-0,8%, на виході - менше 0,01%. При цьому максимальна температура в зоні каталізу не повинна перевищувати 300 ° С. Кількість каталізатора прямо пропорційно об'ємної швидкості газу. З течією часу ступінь перетворення кисню знижується і перед закінченням пасивації концентрація кисню до і після реактора вирівнювача. Після цього необхідно збільшити концентрацію кисню в циркуляційному азоті до 2-3% (об.). Якщо при цьому температура не зміниться, то пасивація вважається завершеною, в іншому випадку пасивацію необхідно продовжити.

На повноту пасивації каталізатора суттєво впливає розподіл газу по перетину реактора, особливо в реакторах великої одиничної потужності.

Цікавим є регенерація відпрацьованого каталізатора: пасивувати каталізатор відновлювали і випробували на активність. З'ясовано, що продуктивність свіжого і відновленого після пасивації каталізаторів СНМ-1 знаходиться практично на одному рівні [57].

Останнім часом у зв'язку зі створенням великих однолінійних установок (понад 0,5 млн. Т метанолу на рік) необхідно здійснювати синтез при тисках понад 4,9 МПа. При підвищенні тиску синтезу до каталізаторам пред'являють підвищені вимоги по його термостійкості при забезпеченні активності, селективності і експлуатаційного пробігу каталізатора (не менше 1 року). Розроблені і використовувалися на практиці каталізатори які містять мідь з добавками хрому, рідкоземельних елементів, бору, підвищуючих термостійкість.

Промислові цинк-хромові каталізатори виготовляють двома способами, причому обидва включають дві стадії: приготування окисної форми каталізатора і відновлення його до активного стану.

При «сухому» способі попередньо подрібнені компоненти окису цинку і хромовий ангідрид, взяті в певному співвідношенні, ретельно змішують на бігуна з зволоженням утворюючи маси дистильованою водою. Отримана маса проходить дезінтегратор і після додавання дрібно дисперсного графіту пресується і формується на пігулки машині під тиском в таблетки розміром 5x5 або 9x9 мм. Недолік цього метода є нерівномірний розподіл компонентів за обсягом таблетки.

За так званим «мокрому» способу до суспензії окису цінка додають розчин хромового ангідриду. Процес проводять в спеціальних апаратах-змішувачах. Потім відокремлюють воду, пасту висушують, змішують з графітом і формують таблетки зазначеного вище розміру. Такий каталізатор більш однорідні за хімічним складом, що забезпечується повнотою реакції між ZnO і CrO<sub>3</sub>. Він більш пористий, причому переважають більші пори, має високу механічну міцність, активність його на 10-15% вище отриманого «сухим» способом [58].

Слід зазначити, що на обладнанні, призначеному для виготовлення каталізатора по «сухому» методу, може бути каталізатор, що володіє властивостями, характерними для «мокрого» способу, без істотного ускладнення технології і процесу його приготування. Такий каталізатор, додатково сполуками вольфрама, впроваджується зараз в виробництві метанолу під маркою СМС-4 (Северодонецький метанольний середньотемпературний).

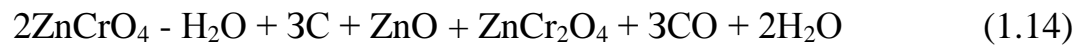
У процесі приготування контактної маси відбувається хімічна взаємодія хромового ангідриду з утворенням основного хромата цинка:



Наявність основного хромата цинку встановлено рентгенографією, а зв'язаної води - хімічними дослідженнями. Кількісний склад зразків промислових каталізаторів по даним зазвичай відповідає формулі ZnO·ZnCrO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O.



Неповно валентний каталізатор повинен містити  $55,0 \pm 1,5\%$  ZnO,  $34,0 \pm 1,0$  CrO<sub>3</sub>, не більше 1,3% графіту, не більше 2,0% гігроскопічної води, решта - кристалізаційна вода.



Режим відновлення в значній мірі визначає активність і міцність каталізатора, термін його служби. Як показано в роботі [59], при прожаренні цинк-хромового каталізатора протікає ряд фізичних і хімічних процесів, які впливають на його структуру і каталітичну активність.

Хід кривих при нагріванні цинк-хромового каталізатора в відновленому середовищі іншої, ніж в атмосфері азоту. Термограма відновлення цинк-хромового каталізатора азото-водневої суміші має два ендотермічні ефекти, один сильно розтягнутий, і два екзотермічних, один з яких характеризується інтенсивним виділенням великої кількості тепла. Відновлення каталізатора починається при температурі близько 150 ° С. Однак при цій температурі процес йде повільно, і внаслідок одночасного видалення гігроскопічної і кристалізаційної води (ендотермічний ефект їх виділення переважає над екзотермічним ефектом відновлення) на термограмі фіксується ендотермічний ефект. При підвищенні температури починається розкладання хромата цинку, що обумовлює збільшення швидкості відновлення і призводить до появи екзотермічного ефекту з максимумом при 350 ° С. При зрівняно незначному підвищенні температури з'являється другий ендотермічний ефект з мінімумом 360 ° С, так як процес виділення кристалізаційної води стає знову переважаючим. Вище 360 ° С відновлення каталізатора протікає дуже бурхливо, що підтверджується великим екзотермічним ефектом і різким зниженням вмісту водню в газі. Виділення води призводить до інтенсивного руйнування кристалічної решітки гідратованого хромата цинку, що одночасно з підвищенням температури в відновному середовищі призводить до

подальшого розкладання каталізатора.

Каталізатор, попередньо прожарений в атмосфері азоту, характеризується одним екзотермічним ефектом, що відображає процес його відновлення [60].

Відповідно до викладеного автори вважають, що в інтервалі 150-360 ° С хромат цинку відновлюється до  $ZnCrO_3 > 4$  з наступним відновленням при 360-450 ° С до з'єднання виду  $ZnO-Cr_2O_x$  ( $x > 3$ ) ( $ZnCr_2O_x + i$ ) і як кінцевого продукту відновлення останнього до  $ZnO-Cr_2O_3$ . На думку авторів, містить надлишковий кисень в з'єднанні  $ZnO-Cr_2O_x$  впливає на каталітичну активність каталізатора.

Оскільки відновлення цинк-хромового каталізатора супроводжується інтенсивним виділенням тепла, швидкий підйом температури може призводити до мимовільних по всьому об'єму або місцевим перегрівів каталізатора, які викликають втрату його активності в результаті спікання і переходу хромата в неактивні форми. Дослідження швидкості відновлення показали, що при використанні зерна розміром 0,5-1,0 мм процес протікає в основному в кінетичній області [61], при більшому зерні в перехідних кінетичних режимах. При відновленні каталізатора окисом вуглецю процес сповільнюється утворюється двоокісу вуглецю. При відновленні каталізатора воднем гальмуючу дію надають пари води. Для зниження швидкості відновлення газ відновник зазвичай розбавляють інертним газом (азотом). Перегрів каталізатора можна усунути також шляхом попереднього прожарювання в інертній атмосфері.

У промислових умовах відновлення цинк-хромового каталізатора до останнього часу проводили безпосередньо в колоні синтезу циркуляційним газом з однієї з працюючих колонн при 100-150 ат і 190-210 ° С протягом 7-8 діб. Зміст водню в газі не перевищує 70%. Процес контролюється за кількістю зливаємо води. Тиск підвищується до робочого при досягненні температури приблизно 250 ° С. Вихідний газ подають при 320-330 ° С.

Розроблено способи відновлення цинк-хромового каталізатора поза

колони синтезу, в більшості випадків при атмосферному тиску. Ці способи мають ряд переваг перед відновленням безпосередньо в колоні: створюється можливість формування каталізатора в оптимальних умовах; краще використовується ємність апаратів високого тиску, так як обсяг каталізатора при відновленні зменшується на 10-15%; виключається так званий період розробки каталізатора. В кінцевому підсумку поза колонне відновлення призводить до інтенсифікації діючих виробництв метанолу, і в даний час воно отримало загальне визнання [62].

Метанол окислюється до  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ , причому вуглець переходить в двоокис вуглецю майже повністю (в газах виявляються тільки невеликі кількості окису вуглецю), водень окислюється до води приблизно наполовину. Процес відновлення протікає в інтервалі  $180\text{-}220^\circ\text{C}$  спокійно, досить швидко і практично повністю. Температура регулюється без будь-яких ускладнень зміна інтенсивності випаровування метанолу. Утворюється при відновленні каталізатора вода накопичується в випарнику, при досягненні концентрації її приблизно 20% розчин виводиться на ректифікацію. В цьому випадку в конденсаті крім метанолу інших органічних сполук в помітних кількостях в продуктах відновлення не виявляється. Відновлений каталізатор має питому поверхню  $\sim 140\text{-}170\text{ м}^2/\text{г}$ , міцність на розчавлювання по площині  $590\text{-}650\text{ кгс}/\text{см}^2$ , по котра утворює  $115\text{-}183\text{ кгс}/\text{см}^2$  [63]. Метод відновлення парами метанолу легко знійснений в промислових умовах, так як не потрібні спеціальні механізми для циркуляції газу, відпадає необхідність в складній схемі осушення газу. Він економічніше поза колонного способу відновлення азото-водневої суміші. Термін служби промислового каталізатора в значній ступені визначається умовами відновлення і процесу синтезу. У початковій стадії розвитку промислового синтезу метанолу в якості сировини використовувався водяний газ, що мав досить велику кількість домішок. Процес проводився при відносінах  $\text{H}_2:\text{CO}$  не вище 4. В таких умовах пробіг каталізатора не перевищував 4-5 місяців. Це було пов'язано з виділенням вуглецю на каталізаторі в результаті крекінгу продуктів реакції або раз-

розкладання окису вуглецю і накопиченням на каталізаторі високо-дисперсного заліза. Останнє з'являється при розкладанні карбонілів заліза, що надходять з газом.

При використанні в якості сировини природного газу і збільшенні відносини  $H_2$ : CO в циркуляційному газі понад активність цинк-хромового каталізатора практично не знижується протягом року. При аналізі каталізатора після річного пробігу НЕ виявлено будь-яких змін його хімічного складу, пористої структури та інших фізико-хімічних і каталітичних властивостей в порівнянні із зразками непрацюючих каталізатора. Це свідчить про можливість збільшення часу роботи каталізатора [64], що і підтверджується експлуатацією його протягом 2 років на агрегатах, де добре підтримується оптимальний температурний режим.

Був запропонований спосіб отримання цинк-хромового каталізатора співосадження з розчину азотнокислотними солями хрому і цинку. В результаті обробки розчину карбонатом амонію в осад випадають основні вуглекислі солі. При прожаренні осаду в тоці водню відбувається взаємодія, виходять оксидів цинку і хрому з утворенням хроміту цинку. Контактну масу після подрібнення змішують з графітом і пресують. Приготовлений за цим способом каталізатор має високо розвинену питому поверхню (більше 100 ж2 / г) і має більш високу активність, ніж каталізатор, приготований «сухим» методом, при меншій на 30-36% насипної щільності.

При розробці каталізаторів для синтезу метанолу вивчалися різні комбінації найрізноманітніших речовин. Виявилося, що хорошу активність проявляють каталізатори, що містять оксиди міді. Вони більш активні [65], ніж цинк-хромові, причому максимально активність більшості з них спостерігається при 220-280 ° С, тому їх зазвичай називають низькотемпературними.

#### 1.4 Швидкість реакції утворення метанолу

Швидкість реакції синтезу метанолу з окису вуглецю і водню вивчалася багатьма дослідниками з метою з'ясування механізму процесу і складання його

математичної моделі. Для цинк-хромового каталізатора найбільш докладні дослідження проведені Натта [66]. Було прийнято, що освіта метанола проходить через стадії, звичайні для каталітичного процесу: диффузія компонентів суміші з газового обсягу до поверхні каталізатора, хімоабсорбція реагуючих компонентів на активній поверхні каталізатора, хімічна реакція між хімоабсорбованих речовин, десорбція продуктів реакції і дифузія їх в газовий обсяг. Натта висунув припущення про двох механізмах реакції. У його ранніх роботах передбачався двохстадійний процес з утворенням формальдегіду на поверхні каталізатора по бімолекулярній реакції і подальшим гидруванням його до метанолу.

Лімітуючою стадією приймалося утворення формальдегіду.

У більш пізніх роботах було показано, що експериментальні дані краще узгоджуються з розрахунковими, якщо прийняти як лімітуючою тримолекулярною реакцією на поверхню контакту:  $\text{CO}_{\text{адс}} + \text{H}_2 + \text{H}_2 = \text{HCHO}_{\text{адс}}$  [67].

На підставі цього запропоновано кінетичне рівняння що дозволяє розрахувати швидкість процесу в залежності від концентрації компонентів, тиску, температури і адсорбційних характеристик реагуючих речовин.

При подальших дослідженнях Паскуон прийшов до висновку, що адсорбований водень дисоціює на атоми, і реакція утворення метанолу йде за схемою



причому лімітуючою є перша стадія.. Перевірка цього рівняння за даними, отриманими в промислових умовах при майже незмінному співвідношенні [68] реагуючих компонентів, показує відносно хорошу збіжність розрахованого і отриманої кількості метанолу. Деяка невідповідність даних, ймовірно, пов'язано з неточністю розрахунку таких параметрів, як коефіцієнти летючості і адсорбційні характеристики, а також з використанням каталізатора з різним розміром зерна. Як і каткування

обрахувати дані, отримані на проточно-циркуляційної установці за рівнянням Натта, не привела до позитивних результатами. М. І. Тьомкін і В. М. Чередніченко запропонували для опису швидкості освіти метанолу більш просте рівняння, предположивши в якості лімітуючої стадії адсорбцію вихідних компонентів. Рівняння досить добре описує експериментальні дані, отримані при атмосферному тиску. У відповідності з ним продукт реакції гальмує утворення метанолу. Підтверджено, що швидкість процесу в кінетичної області при тиску до 350 ат добре описується цим рівнянням, однак останні автори працювали в вузькому інтервалі концентрацій компонентів, приблизно при  $H_2: CO = 2$ .

При дослідженні швидкості освіти метанолу на цинк-хромовому каталізаторі при атмосферному тиску із застосуванням високочутливого хроматографічного методу аналізу залежність [69], близька до запропонованої Тьомкіним-Чередніченко. Константа швидкості в цьому рівнянні добре зберігає сталість у всьому дослідженому діапазоні концентрацій компонентів і може бути обчислена. Здавалося енергія активації в інтервалі 200-260 ° С складає 31,5 ккал / моль. Коефіцієнт адсорбції  $K_a \cdot 10 \sim 2$  при 200, 220, '40 и 260 ° С має значення 3,0, 2,0, 1,4 и 1,187 відповідно. Результати цього дослідження також показують, что продукт реакції негативно впливає на її швидкість, а лімітуюча стадія є адсорбція водних. .

При виведенні рівняння процес був в підвішеному шарі каталізатора і лімітує стадію прийомів адсорбція [70]. При дослідженні на проточно-циркуляційній установці виведення кінетичного рівняння вважають, що лімітуючою стадією є адсорбція окису вуглецю.

Константи швидкості Реакції в цих рівняннях незберігають сталості при зміні складу газу, причому в більшій мірі) то відноситься до рівняння. На підставі цього висунуто припущення про зміну лімітуючої стадії процесу і перелогових від складу газової суміші температури. Необходно підкреслити, що рівняння виведені відповідно до теоретичних рівнянь Тьомкіна и Чередніченко.

Широкі дослідження швидкості утворення метанолу проведено японськими дослідниками. Учїда и Огіно припускають, що визначальним процесом стадії є десорбція парів метанолу. Грунтуючись на тому, що пари метанолу знаходяться в рівновазі з адсорбованими молекулами, для швидкості реакції рівняння [71], що зв'язує константу десорбції  $K_d$  метанолу та константу рівноваги з парціальними лещатами компонентів. Однак по даним, це рівняння не описує процес в умовах, коло до промислових.

Таким чином, жодний із запропонованих кінетичних рівнянь не описує процес утворення метанолу на цинк-хромовом каталізаторі під лещата в широкому інтервалі концентрацій компонентів з точністю, що дозволяє використовувати його для створення математичної моделі промислового реактора.

Число досліджень, присвячений швидкості освіти метанола на потрійніх низькотемпературних каталізаторах, незначна. Можна вказати на роботу [72], в якій вивчається освіта метанолу на мідь-цинк-алюмінієвих и цинк-хромових каталізаторах в присутності двоокису вуглецю. Запропоноване кінетичне рівняння для тримолекулярної реакції, але константа швидкості в цьому рівнянні знаходиться в значній залежності від обсягу швидкості газу і його складу.

Учїда з співр. запропонували для процесса на мідь-цинк-хромовому каталізаторі залежність, аналогічну до рівняння в якій замість парціальних тисків компонентів брали їх летючість.

Найбільш повне вивчення швидкості утворення метанолу на промисловому каталізаторі СНМ-1 (мідь-цинк-алюміній) [73]. Процес синтезу досліджувався в проточному ізотермічному однорядному реакторі при 35-55 ат, 210-290 ° С, об'ємної швидкості 7000-60 000 ч<sup>-1</sup>, співвідношенні Н<sub>2</sub>: СО від 2,7 до 9, розмір зерна 5x5 мм. Зміст інертних компонентів становило 2,5-3,0 об'ємно. %.

Відмінною особливістю процесса на каталізаторі СНМ-1 є обов'язкова присутність в контактному газі слабкого окислювача. Іншою особливістю

роботи було те, що в ній використовувалися промислові гази - вихідний газ виробництва метанолу, двоокис вуглецю і водень. Встановлено, що утворення метанолу, принаймні при температурах нижче  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ , протікає в кінетичній області. Присутність зовнішньо дифузійного гальмування підтверджується результатами експериментів при різних лінійних швидкостях газу в установках з висотою шару каталізатора, що відрізняється на порядок. Відсутність внутрішньої дифузії підтверджено дослідями з таблетками каталізатора розміром  $5\times 5$  і  $1,0-1,5$  мм. При температурі вище  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$  вже позначаються дифузійні явища.

Всі вихідні дані для виведення кінетичних залежностей отримані на підставі матеріальних балансів. Експериментально визначено вплив на швидкість утворення метанолу температури, часу контакту, концентрації водню і окису вуглецю. У вивчених умовах максимальна швидкість реакції спостерігалась при відношенні  $\text{H}_2:\text{CO}$ , що наближається до стехіометричним, т. Е. До двох. Обробка експериментальних даних на ЕОМ призводить до вираження, аналогічної залежності для швидкості реакції (до, ат / гек) на цинк-хромовому каталізаторі [74].

Таким чином, дане рівняння досить добре описує процес утворення метанолу на каталізаторі СНМ-1 і може бути використано для розрахунку промислових реакторів синтезу метанолу при низькому тиску.

Щодо метанолу процес протікає в області середніх заповнень каталізатора, а найбільша активність його спостерігається в області температур  $255-270\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Це з достатньою обґрунтованістю дозволяє припустити, що утворення метанолу як на цинк-хромовому [75], так і на низькотемпературному каталізаторі протікає за однаковим механізмом і лімітується однієї і тієї ж стадією - адсорбцією водню.

Прийнявши таку точку зору, рівняння швидкості реакції освіти метанолу на цинк-хромовому каталізаторі, запропоновані різними авторами, можуть бути застосовані лише для вузької області концентрацій компонентів і, як правило, не описують результатів експериментів інших. Швидше за все це



пояснюється тим, що одночасно з реакцією освіти метанолу можливий ряд паралельних і послідовних реакцій, в яких беруть участь як метанол, так і вихідні компоненти. Ці побічні реакції протікають на самій поверхні каталізатора, хоча це виключається і взаємодія в прилеглому навколишньому його обсязі. Кінетичні закономірності цих реакцій поки не вивчені, так як тільки з розвитком хроматографічного аналізу з'явилася можливість розшифрувати домішки, що містяться в метанолі-сирці [76].

З вірогідністю можна сказати, що жоден з дослідників при вивченні кінетики на цинк-хромовому каталізаторі не урахував утворення побічних продуктів. У той же час встановлено, що більшість домішок виходить в результаті подальших перетворень метанолу і швидше за все на тих же активних центрах. Навіть якщо не брати до уваги можливість впливу домішок на швидкість синтезу метанолу, вони у всіх випадках знижують кількість реально утворюється метанолу, спотворюючи справжні дані. Швидкість освіти побічних продуктів і їх концентрація (про що можна судити по складу метанолу-сирцю) значно змінюються в залежності від складу газу, часу контакту і температури. Саме цим можна пояснити і відповідну зміну константи швидкості утворення метанола.

З іншого боку, дослідження кінетики освіти метанола на мідь-цинк-алюмінієвому каталізаторі (СНМ-1) проведені при низьких температурах і тисках, при яких утворення побічних продуктів мінімально. Кінетичне рівняння для цього процесу практично збігається з залежністю, запропонованої для цинк-хромового каталізатора, тільки в умовах синтезу при атмосферному тиску, коли утворення побічних продуктів не спостерігалось.

Висловлені вище припущення і висновки зроблені на основі аналізу експериментальних даних, але не підтверджені прямими дослідженнями механізму процесу. Судячи за даними великої кількості дослідників, реакція освіти метанолу є складною, і тому питання про її механізми, мабуть, буде предметом спеціального вивчення [77].

### 1.5 Вплив різних факторів на процес синтезу метанолу

Активність каталізатора і, як наслідок, його виробничість в значній мірі визначається технологічними вимогами процесу: температурою, тиском, об'ємною швидкістю газу і його складом, а також розміром зерен каталізатора, методом його відновлення. Крім того, схеми отримання метанола розрізняються не тільки умовами синтезу, але і апаратурним оформленням. У зв'язку з цим корисно розглянути, як змінюється продуктивність використовуваних в промисловості каталізаторів в залежності від різних технологічних параметрів [78].

Дослідження процесу синтезу метанолу на цинк-хромовому каталізаторі проводилися в основному в умовах, відмінних від промислових. На лабораторних установках забезпечувався режим, близький до ізотермічного, вихідну газову суміш ретельно очищали від сторонніх домішок і каталітичних отрут. Тому, хоча наведені нижче дані та передають все закономірності змін продуктивності каталізатора, в кількісній відносині вона завжди трохи вище, ніж спостерігається в промисловій практиці.

У промисловості використовують каталізатори з розміром зерна 5x5 мм і 9x9 мм. Дослідження впливу розміру зерна на виробничість каталізатора в усьому інтервалі температур показували, що на зерні 9x9 мм синтез метанолу протікає в перехідній області [79]. На зерні 4-5 мм при 350 ат процес протікає в кінетичній області тільки при температурах нижче 350 ° С. При більш високих температурах, принаймні на зернах зазначеного розміра, швидкість реакції гальмується процесом дифузії компонентів в порах каталізатора.

При вивченні процесів переносу речовини в порах каталізатора встановлено, що з підвищенням тиску вплив макрокінетичних факторів на швидкість утворення метанолу зменшується при 500 ат перехід в кінетичну область спостерігається вже при ~ 380 ° С. Зміна температури переходу в кінетичну область в залежності від тиску на цинк-хромовому каталізаторі визначено по даним [80]. Вплив розміру зерна на продуктивність каталізатора може бути оцінений по даним, отриманим на проточно-

циркуляційній установці при 250 а При переході від таблеток 9X9 мм до таблеткам 3-5 мм збільшення продуктивності вельми значно при всіх температурах, а також при збільшенні об'ємної швидкості газу. Наприклад, при 360 ° С і об'ємній швидкості 20-ЮЗ Ч "1 продуктивність каталізатора при зміні розміру таблеток збільшується лише на 40%, а при тій же температурі і об'ємної швидкості 100 000 ч ~ < зростає в два рази. У водночас при малих об'ємних швидкостях і високих температурах продуктивність при переході від 9X9 мм до 3-5 мм зерна зростає більш різко. Наприклад, при 340 ° С і об'ємній швидкості 20 000 ч-1 вихід метанолу збільшується всього на 30 %, а при 380 ° С на 51%. Результати експериментів на таблетках розміром 0,25-0,5 мм і 1-2 мм показали, що внутрішнє тертя дифузійного гальмування починає впливати на процес лише при 380-400 ° С і об'ємних швидкостях вище 60 000 год-1. На основі викладеного можна вважати, що в промислових вимогах перехід до таблеток меншого розміру буде найбільш ефективен для агрегатів , що працюють на низьких об'ємних швидкостях. З підвищенням температури активність цинк-хромового каталізатора зростає, але до певної межі. Відповідно до результатів різних досліджень оптимальною температурою вважають 360-370 ° С. Зрушення максимуму продуктивності спостерігається при зміні зерна каталізатора, тиску і часу контакту Н2. Зниження продуктивності при будь-якому зерні при температурах вище точки максимуму продуктивності найчастіше пояснюють збільшенням швидкості побічних реакцій (змінюю селективності процесу), а не наближенням до рівноваги. Дійсно, ступінь наближення до рівноваги в кращому випадку досягає 36%, а при 380 ° С ~ 27%. Саме внаслідок низького ступеня перетворення вихідних компонентів промисловий синтез метанолу проводять по безперервній циклічній схемі: гази після виділення метанолу в конденсаторах дотискають до робочого тиску і знову подають на вхід в колону, де змішують з вихідним газом, що надходять з відділення конверсії . Ведення процесу при температурах вище 400 ° С стає небезпечним, так як в результаті реакцій метанування, супроводжується інтенсивним виділенням

тепла [81] можливі локальні перегріву каталізатора і його спікання.

Вплив тиску на продуктивність каталізатора досить значно, але виражено менш різко, ніж вплив температури. З підвищенням тиску більш чітко визначається інтервал оптимальних температур.

Зі збільшенням об'ємної швидкості подачі сировини (т. Е. Зменшення часу контакту) зміст метанолу в газі знижується. Однак за рахунок більшого обсягу газу, що проходить в одиницю останнього збільшується. Ефект зростання продуктивності найбільш значний при збільшенні об'ємної швидкості від 10 000 до 30 000 ч<sup>-1</sup> [82].

Відповідно до кінетикою процесу складу газової суміші впливає на продуктивність каталізатора при всіх температурах, тисках і об'ємних швидкостях газу.

При збільшенні відношення Н<sub>2</sub>: СО продуктивність каталізатору знижується при будь-яких технологічних параметрах. Максимальна продуктивність спостерігається приблизно при відношенні Н<sub>2</sub>: СО = 4. Збільшення продуктивності з ростом парціального тиску окису вуглецю більше в інтервалі оптимальних температур 360-380 ° С .

Розглядаючи вплив складу газу на активність і селективність каталізатора, зазвичай мають на увазі концентрацію окису вуглецю і водню. Однак в промислових умовах в газі при думки дослідників про вплив двоокису вуглецю на активність цинк-хромового каталізатора до останнього часу були суперечливі. В одних випадках вказувалося, що при наявності двоокису вуглецю навіть в невеликих кількостях знижується швидкість утворення метанолу, підвищується вміст води в продукті і збільшується витрата газу. За іншими даними, попередня обробка каталізаторів двоокисом вуглецю може підвищувати їх активність. У промислових умовах синтезу внаслідок відновлення двоокису вуглецю концентрація її в циркуляційному газі в залежності від ставлення Н<sub>2</sub>: СО коливається від 0,3 до 1,0 об'ємно. %, А в змішаному газі (вихідний і циркуляційний) зазвичай не перевищує 1,3 об'ємно. %. При таких концентраціях двоокису вуглецю, по даним [83], зниження активності цинк-

хромового каталізатора в порівнянні з чистим газом незначно. На основі проведених досліджень впливу двоокису вуглецю на процес синтезу при атмосферному тиску встановлено, що для складів газу, приблизно відповідних промисловим, двоокис вуглецю не впливає на швидкість утворення метанолу. Реакція відновлення  $\text{CO}_2$  воднем в умовах синтезу на цинк-хромо каталізаторі протікає практично до стану рівноваги, викликає підвищення парціального тиску окису вуглецю вважаючи економічного чинника).

Що при зміні парціального тиску окису вуглецю від 20 до 40-50 ат продуктивність каталізатора збільшувалася в будь-якому з досліджених інтервалів концентрацій двоокису вуглецю. При подальшому підвищенні парціального тиску від 40-50 до 70 ат продуктивність каталізатора проходить через максимум, положення якого зі збільшенням концентрації  $\text{CO}_2$  зміщується в бік менших парціальних тисків  $\text{CO}$  (крива АВ).

На підставі викладеного слід зазначити, що хоча двоокис вуглецю не впливає на швидкість утворення метанолу, присутність її в газі при роботі на цинк-хромовому каталізаторі не завжди бажано. Реакція відновлення  $\text{CO}_2$  протікає з поглинанням тепла, що, безумовно, відбивається на загальному тепловому режимі процесу. Межі доцільних концентрацій двоокису вуглецю можуть бути оцінені [84].

Багаторічний досвід роботи декількох виробництв метанолу і недавні дослідження показують можливість проведення синтезу метанолу в присутності двоокису вуглецю. Однак по ряду причин, викладених нижче, питання має розглядатися в кожному окремому випадку конкретно. Ясно, що в присутності двоокису вуглецю в газі витрата його збільшується відповідно кількості відновленої  $\text{CO}_2$ ; одночасно утворюється еквівалентну кількість води. Внаслідок цього знижується продуктивність компресорів, збільшуються витрати енергії на стиснення газу і ректифікацію метанолу-сирцю. Однак при наявності у вихідному газі надмірної кількості водню виникає необхідність роботи при підвищеному співвідношенні реагуючих компонентів в циркуляційному газі, що також збільшує витрату газу і електроенергії. В

такому випадку доцільно не проводити повного очищення вихідного газу від двоокису вуглецю, а залишати її в кількостях, що забезпечують співвідношення ( $H_2-CO_2$ ): ( $CO + CO_2$ ) в межах 2,15-2,25. Це співвідношення (його позначають через  $f$ ) враховує витрати водню на реакцію утворення метанолу і на відновлення двоокису вуглецю. Для початкового газу, отриманого паро-кисневої конверсією природного газу, таку умову відповідає 2,9-3,0 об'ємно. %  $CO_2$ . У змішаному газі (вихідний і циркуляційний газ) концентрація двоокису вуглецю знаходиться в межах 0,7-1,1 об'ємно %, значення  $f$  буде завжди більше 2 і практично може бути витримано в будь-яких заданих значеннях. Неповне очищення вихідного газу від двоокиси вуглецю в кінцевому підсумку дозволяє збільшити загальну ступінь перетворення вуглець сировини в метанолі, що знизить витрати енергії, т. Е. Поліпшити економічні показники виробництва.

У Радянському Союзі і за кордоном існують технологічні схеми виробництва метанолу, які є фактично очісткою конвертованого газу від окису вуглецю, наприклад в процесі отримання водню. У цьому випадку відношення  $H_2: CO$  в циркуляційному газі дуже висока - до 16-25. Для таких схем присутні двоокису вуглецю в вихідному газі шкідливо, так як збільшується [85] витрата водню в цеху синтезу метанолу, підвищується зміст води в метанолі-сирці і одночасно знижується продуктивність агрегату. В даному випадку необхідне очищення газу від  $CO_2$  при обов'язковому дотриманні проектних параметрів, і при використанні твердого палива в якості сировини для отримання метанолу необхідне співвідношення  $H_2: CO$  в технологічному газі може витримуватися за рахунок конверсії окису вуглецю водяною парою. В цьому випадку підвищувати вміст двоокису вуглецю в газі недоцільно.

Зміна продуктивності промислових колон синтезу метанолу в залежності від технологічних параметрів досліджувалась на агрегатах з несуміщеною насадкою колони поличного типу (внутрішній діаметр 800, 1200 і 1200 мм і висота 12, 12 і 18 м відповідно). Тиск в системі змінювалося від 290 до 308 ат, температура по висоті колони від 350 до 390 ° С.

Найзначніше продуктивність агрегату залежить від ставлення  $H_2: CO$  в циркуляційному газі. Так, при збільшенні  $H_2: CO$  на вході в колону з 4 до 14 продуктивність падає з 117,8 до 53,5 т / добу, т. Е. Більш ніж в два рази. Абсолютна кількість переробляється вуглець сировини за один прохід колони значно вище при низьких співвідношеннях  $H_2: CO$ , однак ступінь перетворення його підвищується при збільшенні цього відношення. Ставлення  $H_2: CO$  змінюється по висоті колони тим сильніше, чим більше воно на вході в колону [86]. Концентрація парів метанолу в виходять газах при приблизно однаково часу контакту знижується з 2,34% при низькому ставленні до 1,40% при  $H_2: CO = 14$ . Рівноважна концентрація метанолу в досліджених сумішах зменшується приблизно в три рази. Так ступінь перетворення оксидів вуглецю збільшується незначно, тоді як ступінь наближення до рівноваги, незважаючи на зниження концентрації парів метанолу в газі, досягає 34,4%.

Продуктивність агрегатів синтезу зі збільшенням об'ємної швидкості подачі сировини зростає, причому найбільше зростання продуктивності спостерігається в інтервалі 22000-24000 ч-1. Вплив об'ємної швидкості особливо сильно позначається при підвищених парціальних тисках окису вуглецю [87].

На підставі даних обстеження роботи промислових агрегатів встановлена емпірична залежність продуктивності цинк-хромового каталізатора з розміром зерен 9X9 мм від відносини  $H_2: CO$  в циркуляційнім газі, обсягом швидкості, змісту інертних компонентів і тиску, котра має наступний вигляд:

$$q = k p^{tm} Q W^n \quad (1.17)$$

де  $k$  - емпіричний коефіцієнт;  $p_{CO}$  - парціальний тиск окису вуглецю на вході в колону, ат;  $m$  - показник ступеня, що відображає вплив складу газу, температури і розміру зерна каталізатора (для описаних промислових умов  $m = 0,65$ );  $w$  - об'ємна швидкість подачі газу, ч<sup>-1</sup>;  $n$  - показник ступеня, що залежить в основному від температури процесу.

Емпіричний коефіцієнт  $k$  враховує вплив теплопередачі в шарі

каталізатора, різниці температур зерна і газового потоку, особливості насадки колони, певною мірою роль дифузійних процесів, а також термін служби каталізатора. Залежність  $k$  від розміру зерна ( $V$ , мм) і температури газу перед шаром: каталізатора на першій полиці колони ( $t$ , °C).

Встановлена залежність може бути використана для оцінки продуктивності промислових агрегатів синтезу і для вибору оптимального технологічного режиму. Однак слід врахувати індивідуальні особливості кожного виробництва.

Продуктивність цинк-хромового каталізатора можна так визначити по номограммі. Вона побудована методом послідовних приближень на підставі великого числа даних, отриманих в досвідчених і промислових умовах [88]. На підставі досвіду експлуатації заводів і неодноразових проектних і економічних проробок встановлено, що з точки зору економічних показників оптимальні технологічні умови синтезу метанолу на цинк-хромовому каталізаторі дотримуюся.

Дані про вплив різних технологічних факторів на противність низькотемпературних каталізаторів синтезу метанола при 40-60 ат в літературі практично відсутні. Пропозиція до промислового впровадження і знаходяться в експлуатації каталізатори які містять мідь значно відрізняються від цинк-хромових за складом і методам приготування. Оскільки крім технологічних факторів на продуктивність каталізатора істотно впливає метод відновлення, а дезактивація каталізатора (в результаті якої продуктивність знижується за пробіг на 35-40%) визначається багатьма параметрами, однозначну залежність для процесу синтезу метанолу при низькому тиску вивести досить важко. Можуть бути дані характерні залежності продуктивності каталізатора від концентрації компонентів [89], температури, часу контакту, хід яких буде визначатися складом каталізатора, методом його отримання, формування, відновлення і умов експлуатації, т. Е. Потребується ввести поправочні коефіцієнти, обумовлені останніми факторами. Нижче наводяться деякі закономірності отримання метанолу при 40-60 ат на каталізаторі СНМ-1.



Освіту метанолу на каталізаторі з розміром таблеток 5x5 мм в залежності від температури проходить в кінетичній або перехідній областях. Максимальна активність каталізатора при утриманні в газі 5,5  $\%$   $\text{CO}_2$  і щодо  $\text{H}_2$ :  $\text{CO} = 4-6$  спостерігається при 255-260 ° С. Однак при зменшенні часу контакту (збільшенні об'ємної швидкості газу) і відносини  $\text{H}_2$ :  $\text{CO}$  (збільшення Парціального тиску  $\text{CO}$ ) температура, характерна для максимальної продуктивності каталізатора, збільшується на 10-20 ° С. Аналогічна закономірність спостерігається при збільшенні змісту інертних компонентів в газі і при зміні умов відновлення каталізатора [90], але причини цього явища поки не встановлені. На підставі експериментальних даних можна припустити, що зрушення максимуму пов'язаний зі зміною парціальних тисків компонентів.

Аналогічне явище спостерігається при зміні параметрів відновлення каталізатора і, мабуть, пояснюється умовами теплопередачі (переважно всередині зерна), що може бути пов'язано зі зміною швидкостей газових потоків і теплопровідність компонентів, що використовуються в процесі відновлення каталізатора. Температурний інтервал, в якому відбувається зсув максимуму продуктивності каталізатора, невеликий 10-20 ° С, зокрема при 255-275 ° С. Вище вказаної температури продуктивність каталізатора різко знижується в результаті збільшення швидкості зворотної реакції і наближення її до рівноваги. При температурах нижче 240 ° С продуктивність каталізатора СНМ-1 також різко знижується, причому одне тимчасово зменшується залежність її від складу газу і часу контакту.

Слід зазначити, що при дослідженні впливу температури на продуктивність каталізатора були випадки, коли при зміні методів і режимів відновлення каталізатора СНМ-1 отримували зразки з високою продуктивністю при 180-220 ° С.

Оптимальна температура перебувала при цьому в межах 220-230 ° С, але після певного часу роботи вона зміщувалася в інтервал 250-260 ° С.

При підвищенні парціального тиску окису вуглецю до, 8 ат (близько 16

об'ємно. ° / о СО) продуктивність каталізатора збільшується; при подальшому підвищенні РСО продуктивність знижується і при РСО = 12 ат становить близько 80% від максимальної. Положення максимуму на кривій  $q = f(p_{CO})$  незначно змінюється в залежності від концентрації двоокису вуглецю, інертних компонентів, температури і об'ємної швидкості газу. Однак найбільший вплив [91], мабуть, надає двоокис вуглецю, яка так само, як і на цинк-хромовому каталізаторі, змінює концентрацію окису вуглецю в результаті відновлення СО і воднем. На каталізаторах які містять мідь ця реакція при температурах нижче 240 ° С протікає практично до рівноваги. Отже, концентрація окису вуглецю і продуктивність каталізатора будуть в значній мірі визначатися складом перехідного газу.

При підвищенні тиску і збереженні постійними інших технологічних параметрів продуктивність (каталізатора СНМ-1 збільшується прямо пропорційно тиску по крайній мірі до 100 ат. Однак при подальшому зниженні тиску активність каталізатора стає нижче початкової.

При збільшенні об'ємної швидкості газу продуктивність каталізатора зростає. У цій залежності повинен спостерігатися максимум, так як при подальшому підвищенні обсягу швидкості газу вміст парів метанолу при виході з колонни знижується, а після конденсації в кращому випадку залишається постійним. У промислових умовах, враховуючи можливості циркуляційних машин і опір агрегату синтезу, найбільш прийнятною вважають об'ємну швидкість 10 000 ч<sup>-1</sup>. Слід відзначити, що вплив об'ємної швидкості більш сприятливо в умовах, далеких від рівноваги.

Збільшення вмісту інертних компонентів в газі від 20 Дої 45 об'ємні. % Рівнозначно зменшенню парціального тиску реагуючих речовин і знижує продуктивність каталізатора СНМ-1 приблизно в 2 рази. Така закономірність спостеріг дається при всіх температурах і об'ємних швидкостях газу.

Продуктивність низькотемпературних каталізаторів визначається також часом пробігу. Якщо для каталізатора [92] СНМ-1 прийняти початкову продуктивність за 100%, то протягом року вона зменшується до 60-65% при

збереженні всіх закономірностей поза залежності від інших параметрів. Найбільш різко (на 15- 25%) вона падає в початковий період експлуатації, після пробігу каталізатора. Потім процес стабілізується і зниження продуктивності можна прийняти пропорційним часу пробігу.

Випробування проведені на дослідному агрегаті в промислових умовах. Оцінити ці дані, слід мати на увазі, що режим роботи агрегату не був стабілізований. Навпаки, протягом пробігу проводились зміни режиму процесу (складу газу, об'ємної швидкості, температури). Крім того, по не пов'язаним и агрегатом причин було сім зупинок виробництва з повним охолодженням каталізатора. Відновлення контакту проведено в колоні при режимному тиску.

Введення незначних добавок деяких металів стабілізує активність низькотемпературних мідних службових каталізаторів. Такий же результат може бути отриманий при строгому дотриманні режиму роботи.

Продуктивність каталізатора СНМ-1 в залежності від складу газу, об'ємної швидкості і часу пробігу може бути по номограмі і трикутній діаграмі.

Вихідний газ повинен бути практично повністю очищений від з'єднань сірки і містити двоокис вуглецю в кількостях забезпечуючи її концентрацію в циркуляційному газі не нижче .

Крім того, при виборі методу виробництва метанолу треба враховувати, що каталізатори які містять мідь володіють підвищеною чутливістю до зміни температури, складу результатів газу, їх активність сильно залежить від методу відновлення і це вимагає відповідної уваги при їх експлуатації.

#### 1.6 Технологічні схеми виробництва метанолу-сирцю

Промислові процеси, засновані на взаємодії окису вуглецю і водню, в останнє десятиліття знайшли широке розповсюдження як в неорганічній, так і в органічній технології. У зв'язку з цим отримання газової сировини для синтезу метанола багато в чому схоже з процесами отримання технологічного газу для таких виробництв, як синтез аміаку, бутилових та інших спиртів, бензинів, парафінів і т. Д. Але через відмінності в складі газу, необхідного для

того чи іншого процесу, промислові схеми мають свої особливості мольні співвідношення водню і окису вуглецю в вихідному газі має дорівнювати 2: 1, т. е. теоретично необхідно, щоб газ містив 66,67 об'ємно. %  $H_2$  і 33,33 об'ємно. %  $CO$ . У виробничих умовах синтез метанолу проводять по безперервній схемі при відношенні  $H_2: CO$  вище стехіометричного, т. Е. При надлишку водню. Тому зазвичай ставлення  $H_2: CO$  в вихідному газі становить 2,15-2,25.

Зміст в вихідному газі компонентів, інертних до реакції синтезу (метану, азоту, аргону) і знижують ефективний тиск реагуючих компонентів, прагнуть підтримувати на мінімальном рівні. При синтезі метанолу на низькотемпературних каталізаторах які місять мідь для підтримки їх активності потрібна присутність в газі слабкого окислювача - двоокису вуглецю. Як зазначалося вище, двоокис вуглецю в умовах сінтеза не є інертною - вона відновлюється воднем до окису вуглецю з одночасним утворенням рівного (за об'єму) кількості води [93]. Оскільки реакція відновлення  $CO_2$  як на цинк-хромових, так і на каталізаторах які місять мідь протікає практично до рівноваги або до стану, близького до нього, в вихідному газі також необхідний відповідний надлишок водню. При значному вмісті в газі двоокису вуглецю співвідношення реагуючих компонентів доцільно виражати відношенням вихідному газі воно повинно бути трохи більше стехіометричного по відношенню до обох реакцій:  $f - 2,15-2,25$ . Величина  $f$  не говорить про концентрації двоокису вуглецю в технологічному газі, яка може бути різною залежно від методу отримання газу, а також від умов синтезу (тиску, температури, каталізатора) і коливається від 1,0 до 15 об'ємних %.

Газ, що містить окис вуглецю, водень і двоокис вуглецю, може бути отриманий майже з усіх видів сировини, які виконуються при виробництві водню. У зв'язку з цим промисловий синтез метанолу базується на тих же сировинних джерелах, що і вся азотна промисловість. Це кокс, вугілля, коксовий газ, природний газ, мазут, нафта, синтез-газ виробництва ацетилену окислювальним піролізом. Перші промислові методи отримання газів, що

містять CO, ґрунтувалися на застосуванні коксу, або іншого твердого палива(антрацит, сланці, буре вугілля). В одному з найбільш старих, але великих виробництв для отримання вихідного газу ще використовувався кокс і напівкокс. В цьому випадку тверде паливо піддається газифікації при атмосферному або підвищеному тиску. У якості окислювача використовують водяну пару (парове дуття) або суміш пари і кисню (паро-кисневе дуття). Процеси насичення водяного газу на основі газифікації твердого палива детально описані в літературе тут не розглядаються. Відмітимо лише, що практично при будь-якому режимі газифікації відношення  $H_2$ : CO в одержуваному газі менше 2, тому перед використав Юван склад газу регулюють шляхом конверсії окису вуглецю водяною парою і очищенням конвертованого газу від двоокису вуглецю[94].

Протягом тривалого часу водяний газ був єдиним джерелом газу для виробництва метанолу. В останні роки відбулися великі зміни, зумовлені переходом з коксу на більш дешевшу нафтову сировину і, особливо, на природний газ. Газове сировину (природний і коксовий газ, попутні газу нафто-видобутку і ін.) Становлять найбільший інтерес як з економічної точки зору, так і з точки зору конструктивного оформленні данного процесу отримання технологічного газу.

Основним компонентом природного газу є метан, з котрого шляхом неповного окислення може бути отриманий газ, придатний для синтезу метанолу. Природний газ різних родовищ відрізняється за змістом гомологів метану і інертних газів.

Коксовий газ містить значну кількість домішок технологічна схема його переробки в метанол дуже складна. Вона включає кілька стадій очищення газу від домішок, які є отрутою для каталізаторів синтезу метанолу і конверсії метану.

Перспективним в якості сировини для виробництва метанолу є синтез-газ після виробництва ацетилену методом окислюваного піролізу (на 1 т ацетилену зазвичай утворюється до 10 000 м<sup>3</sup> синтез-газу). Концентрації

водню і окису вуглецю в ньому близькі до необхідних для синтезу метанолу. Остаточний метан, а також домішки ацетилену і його гомологів, є небажаними компонентами, видаляються в результаті каталітичної конверсії або іншими методами, описаними нижче.

Використання того чи іншого виду сировини для отримання метанола визначається цілою низькою чинників і перш за все його запасами і собівартістю в обраній точці будівництва підприємства. Більшість великих виробництв метанолу базуються на використанні природного газу. Для отримання технологічного газу; природний газ піддають неповним каталітичним окисленням різними окислювачами.

Вибір окислювача або їх комбінації визначається призначенням [95] технологічного газу і техніко-економічними показниками.

Швидкість конверсії метану і його гомологів різними окислювачами була предметом численних досліджень і детально розглянута в ряді фундаментальних робіт. Слід відмітити, що внаслідок високої швидкості взаємодії при виборі технологічних умов конверсії для отримання газу необхідного складу можна керуватися відповідними умовами рівноваги для даного процесу.

Процеси конверсії вуглеводневих газів також широко показані в літературі, і тут не розглядаються. Для виробництва метанолу становлять інтерес лише деякі дані вихідного газу методами паро-вуглекислотній конверсії в трубчастих печах і паро-углекислотній конверсії із застосуванням кисню. В обох випадках рівноважний склад газової суміші визначається рівновагою реакцій окислення метану водяною парою і відновленням двоокису вуглецю воднем:

При високих температурах промислової конверсії рівновагу реакції окислення метану киснем практично повністю зрушено в бік утворення CO і H<sub>2</sub>, а рівновага реакції окислення метану двоокисом вуглецю враховується наведеними вище реакціями.

В останні роки отримала розвиток високотемпературна конверсія вуглеводневих газів киснем при 1300-1500 ° С. Цей процес являє собою неповне спалювання метану, ніж кисень. Обидва потоки розбиваються на велике число струменів, в результаті перетину яких відбувається змішання.

З змішувача суміш надходить в конвертор. Конверсію проводять на нікелевому каталізаторі при 800-900 ° С. Слід зазначити, що з розпеченого каталізатора в надкаталізаторний простір в змішувач можливий викид полум'я. Обидва потоки розбиваються на велике число струменів, в результаті перетину яких відбувається змішування.

Конвертований газ з конвертора проходить послідовно котел-утилізатор, газовий теплообмінник і теплообмінник, в якому підігрівають воду сатураційного циклу. Нарешті, прямим зрошенням зворотньою водою в конденсаційній вежі остаточно охолоджують конвертований газ до температури не вище 35 ° С.

Потрібно відзначити, що в великих агрегатах синтезу метанолу температуру в шарі каталізатора зазвичай не регулюють стороннім теплоносієм, уникаючи, мабуть, ускладнення конструкції агрегата. В цьому випадку можна використовувати велику кількість низько потенціального тепла шляхом установки теплообмінників (котлів) між газовим теплообмінником колони і конденсатором. Приклад такого рішення є технологічна схема фірми BASF (ФРН). Синтез проводять при 250-320 ат і 360-380 ° С на каталізаторі фірми. Схема має один агрегат синтезу метанолу потужністю 700 т / добу (~ 240 тис. Т / рік). В якості сировини використовується легкий бензин каталітичного крекінгу, який випаровується в апараті. Попередньо в нього вводиться водень для гідрування сполук сірки на кобальт-молібденовому каталізаторі в апараті. Сірководень видаляється в адсорбері шляхом адсорбції на окису цинку при температурі близько 350 ° С. Потім в конверторі суміш піддається парової [97] каталітичної конверсії при температурі ~ 450 ° С, при цьому виходить газ з вмістом близько 62 об'ємно. %  $\text{CH}_4$ . Цей газ піддається вторичній парової конверсії на іншому каталізаторі

при 850-870 °С. У трубчастій печі отримують газ, придатний для виробництва метанолу без регулювання його складу. Реакційний простір трубчастій печі обігривають за рахунок спалювання продувних і танкових газів і відходів дистиляції даного виробництва. Тепло газів, що відходять (конвертованого і обігривального) використовують в котлах-утилізаторах для отримання пари високого тиску. Після охолодження і виділення води конвертований газ подається в турбокомпресор, четверта ступінь якого служить одночасно і для до-виконавчими компримування циркуляційного газу. Змішаний газ надходить в теплообмінник, де підігривається теплом газів, що відходять з колони. Основний потік газу з теплообмінника направляєється в колону через внутрішній теплообмінник і надходить на першу полицю колони [98]. Менша частина газу вводиться в неї у вигляді байпасів, в даному випадку в підігрітому стані. Введення в схему теплообмінника дозволяє встановити до утилізатора для отримання пару за рахунок тепла газів, виходять з колони (після внутрішнього теплообмінника). Таким чином газ, що виходить з каталізаторній зони, проходить після послідовно три ступені теплообміну і потім надходить в повітряні холодильники-конденсатори. І вода відокремлюється в сепараторі (оскільки в синтезі використовують газ з великим вмістом двоокису вуглецю, метанол сирець зі тримає до 20% води). Циркуляційний газ після сепаратора по дають на 4-у сходинку компресора.

В останні роки стають все поширеними технологічні схеми синтезу метанолу на низькотемпературних каталізаторах при зниженому тиску. Процес проводять в основно при 50-60 ат на трикомпонентних які містять мідь каталізаторах (розмір таблеток 5x5 мм) з циркуляцією газу турбоциркуляційними машинами. Для приводу компресора від парової турбіни використовують пар, одержуваний безпосередньо на установці (45-60 ат).

Як зазначалося раніше, процес виробництва метанолу при низькому тиску включає практично ті ж стадії [99], що і виробництво його при високому тиску. Однак є й деякі особливості, приведена принципова схема виробництва метанолу при 50-60 ат з природного газу з агрегатом



потужністю близько 300 тис. Т / рік. Синтез проводять на низькотемпературних каталізаторах які містять мідь, вельми чутливих до каталітичних отрут, тому першою стадією процесу є очищення природного газу від сполук сірки. Зміст з'єднань сірки в технологічному газі має бути не більше 0,25 мг / м<sup>3</sup>. Природний газ повинен містити їх 1 мг / м<sup>3</sup> (з урахуванням збільшення обсягу газу при конверсії).

Природний газ проходить сепаратор для відділення рідких вуглеводородів, стискається турбокомпресором до 28-30 ат і підігрівається в підігрівачі <3 за рахунок спалювання в міжтрубному просторі природного газу. Подальшу очистку проводять в дві стадії. В апараті при 380-400 ° С здійснюється каталітичне гідрування органічних сполук сірки до сірководню (водень або відповідний за умовами процесу водород містить 1,13 вводять перед підігрівачем). У адсорбері при температурі ~ 360 ° С сірководень поглинається адсорбентом на основі окисі цинку (обсяг каталізатора і поглинача повинен забезпечувати термін служби, визначений для каталізатора синтезу метанолу, або бути більше його). В обраних технологічних умовах досягається високий ступінь очищення. Очищений газ подають на конверсію в трубчасту піч; в газ попередньо вводять необхідну кількість водяної пари і двоокису вуглецю. Температура паро-газової суміші підвищується в підігрівачі трубчастої печі за рахунок тепла димових газів до 530-550 ° С; підігрітий газ направляется безпосередньо на каталізатор в реакційні труби. Процес паро-вуглекислотної [100] конверсії проходить при тиску до 20 ат. Тепло, необхідне для конверсії, виходить в результаті спалювання відходів виробництва або природного газу в спеціальних горілках. Тепло димових газів, що мають температуру вище 1000 ° С використовують для підігріву паро-газової суміші, отримання пара високого тиску в котлі-утилізаторі, підігріву води, що живить котли, і паливної суміші перед подачею її в пальники трубчастої печі. Охолоджені до 200-230 ° С димові гази викидаються в атмосферу або частково спрямовуються на виділення двоокису вуглецю.

Конвертований газ після трубчастої печі надходить в котел-утилізатор і охолоджується до 280-290 ° С. Потім тепло газу використовується в теплообміннику для підігріву живильної води, що спрямовується в котел-утилізатор. Газ з температурою близько 100 ° С проходить повітряні холодильники-конденсатори, в яких при охолодженні до 35-40 ° С з нього виділяються пари води, і далі сепаратор. Охолоджений конвертований газ при тиску  $\sim 17$  ат стискається компресором до 55 ат і змішується з циркуляційного газом після компресора (обидва компресора працюють з приводом від парових турбін, які використовують перегрітий пар, отриманий безпосередньо на агрегаті). Змішаний газ в теплообмінниках підігрівається до 219-230 ° С і надходить в колону синтезу (в період пуску агрегату газ проходить через підігрівач).

Параметри технологічного режиму наступні: тиск  $\sim 50$  ат; температура на вході 215-230 ° С і на виході  $\sim 280$  ° С; об'ємна швидкість газу на початку процесу  $\sim 12\ 000$  ч<sup>-1</sup>, в кінці - 8500-9000 ч<sup>-1</sup> (об'ємна швидкість може залишатися незмінною  $\sim 10\ 000$  ч<sup>-1</sup> за умови збереження протягом пробігу однакового здобуття інертних компонентів в циркуляційному газі). Температура в колоні регулюють за допомогою холодних байпасів. Зміст двоокису вуглецю в газах синтезу відносно високий (8-12 об'ємно.%), Так як відсутній очищення від двоокису вуглецю. Концентрація окису вуглецю ( $\sim 12-16$  об'ємно.%) Залежить від ряду факторів, у тому числі від змісту інертних компонентів в циклі.

Тепло виходить газ використовують в теплообмінниках для підігріву надходить в колону змішаного газу. Можлива установка між теплообмінниками котла-утилізатора для отримання пара відносно низьких тисків. Далі газова суміш охолоджується в холодильниках-конденсаторах, Сконденсований метанол-сирець відділяється в сепараторі і надходить в збірник. Циркуляційні гази повертаються в компресор, продувні і передають на спалювання в трубчасту піч.

### 1.7 Основна апаратура процесу одержання метанолу-сирцю

У виробництві метанолу обладнання стадій підготовки газу та синтезу багато в чому схоже з обладнанням виробництва Амміака. Цим в основному і пояснюється той факт, що виробництво органічного продукту, яким є метанол, розміщується на заводах азотної промисловості [101]. Апаратура процесу синтезу аміаку і отримання вихідного газу досить широко висвітлена в літературі. Тому тут розглядаються лише основні апарати синтезу метанолу та їх особливості, пов'язані з техніко економічними умовами процесу.

На відміну від виробництва аміаку газ для синтезу метанолу крім водню містить значні кількості окису вуглецю (вихідний газ - до 25-29 об'ємно.%, Циркуляційний до 16- 20 об'ємно. ° / о) і двоокису вуглецю (вихідний газ-1, 0-13 об'ємно.%, циркуляційний - 0,7-12 об'ємно.% в залежності від технологічної схеми). В умовах синтезу поряд з можливою водневою корозією апаратури на окремих ділянках проходить також карбональна корозія. Найбільша швидкість карбональної корозії при синтезі метанолу при високих тисках спостерігається при 180-200 ° С, . Найбільш інтенсивна вона може протікати в теплообмінниках, в трубопроводах на шляху між колоною і теплообмінниками і в комунікаціях компресорів вихідного газу. При синтезі метанолу при низькому тиску можлива карбональна корозія внутрішньої стінки колони. Крім руйнування апаратури карбональна корозія може стати причиною зниження якості метанолу і протіканням в колоні синтезу процесу метанірованія. Температура в зоні каталізу при цьому різко підвищується, що може викликати спікання каталізатора і псування насадок колони синтезу.

Іншим джерелом корозії матеріалів апаратури може бути вугільна кислота, утворення якої пов'язане з конденсатором на стінках водяної пари в присутності CO<sub>2</sub>. Особливо це характерно для виробництва метанолу при низькому тиску. Така корозія спостерігається в комунікаціях компресорів і в перших секціях холодильників-конденсаторів. Є припущення, що в холодильниках корозія може викликатися метил формиатом, що виходять в

процесі синтезу метанолу при низьком тиску в кілька великих кількостях, ніж на цинк-хро-мовом каталізаторі.

Матеріали для виготовлення апаратури вибираються в відповідно до технологічних умов процесу і з урахуванням можливої корозії. Наприклад, всі деталі каталізаторних коробок (друга температурна зона) і теплообмінників виготовляють зі сталі X18H10T, сепаратори, холодильники-конденсатори, трубопроводи - з вуглецевої сталі, що ущільнюють лінзи піддають цинкуванню.

Потрібно сказати, що обладнання процесу синтезу метанолу на різних заводах досить однотипно. Найбільше розрізняються по конструкції насадки колон синтезу при 300 ат [102].

Особливий внесок в розробку апаратури високого тиску для виробництва метанолу внесений співробітниками ГНАП І. П. Сидоровим і Т. Б. Симоновим. Ними розроблені конструкції майже всіх апаратів цього процесу, кілька видів насадок колон синтезу, вельми оригінальні і отримали поширення в виробництві аміаку і метанолу. В даний час в агрегатах синтезу метанола експлуатуються насадки шахтного типу, поличні несуміщені, поличні, суміщені з теплообмінником, і деякі інші.

У колонах з насадкою шахтного типу, що відрізняються простотою конструкції, каталізатор засипають по всій висоті апарату безладом, навалом. Газ після внесених теплообмінників надходить в центральну трубу, де розміщений електричний обігрівач, і потім направляється на каталізатор. Холодні байпаси вводять рівномірно по всій висоті каталізаторної зони.

Схема колони, з несуміщення поличної насадкою. У ній каталізатор розміщений шарами по всій висоті колони. Основна перевага насадки - простота конструкції, так як колона не має внутрішнього теплообмінника. Корпус колони обдувається холодним газом. Регулювання та підтримання [103] температури проводиться подачею холодних байпасів. Чим більше число поличь в насадці, тим кращі умови створюються для регулювання температури. У той же час надмірне збільшення числа поличь може привести

до ускладнення конструкції і труднощів в експлуатації, тому зазвичай в колонах висотою 12 м обмежуються п'ятьма-шістьма полками.

Як вказувалося, синтез метанолу на цинк-хромовому каталізаторі протікає в умовах, далеких від рівноваги, тому немає особливої необхідності в створенні падаючого температурного режиму проте в промислових умовах прагнуть проводити процес у вузькому діапазоні температур 355-370 ° С, в якому спостерігається максимальна швидкість реакції, забезпечуючи лише необхідну різницю в зоні високих температур. Як видно, зміна температури по висоті колони має шпильчастий характер: при вході на першу полицю ~ 320 ° С, при виході з останньої полки 385-390 ° С. Такий перепад (65-70 ° С) обумовлений значними втратами тепла в навколишнє середовище через наявність виносного теплообмінника.

Більш ефективна колона з поєднаною поличною насадкою. На великих агрегатах синтезу при 300 ат використовують в основному колони цього типу. Вони відносно прості і надійні в експлуатації, забезпечують необхідний температурний режим. Газ підігрівається до температури реакції безпосередньо в одній поковці з каталізаторною коробкою. Температурний режим, регулюючий холодним байпасом, підтримується більш стійко.

Було запропоновано удосконалити поличну насадку колони шляхом установки додаткового теплообмінника з подвійних трубок (трубки Фільда) у верхній частині каталізаторній коробці. Це дозволяє підсилити відведення тепла з перших шарів каталізатора - зони найбільш інтенсивного утворення метанолу і підвищити температуру початку реакції. Основний потік газу вводиться зверху і розподіляється в просторі між корпусом і насадкою колони, потім надходить в міжтрубний простір теплообмінника, розташованого в нижній її частині. По центральній трубці, в якій встановлений електричний обігрівач, газ повертається в верхню частину колони і проходить трубки Фільда, розміщені в шарі каталізатора. Після виходу з трубок газовий потік проходить послідовно три шари каталізатора, внутрішній теплообмінник і з температурою 120-130 ° С [104] виходить з колони. Температура газу на другій

і третій полицях регулюється холодним байпасом. Можливість регулювання температури є також за рахунок подачі газу по байпасу в нижню частину центральної труби.

У комбінованій насадці зберігаються переваги полочної конструкції і в той же час створюється можливість регулювати температуру каталізатора в вузьких межах на кожній полиці що дозволяє підтримувати високу температуру початку реакції. Розрахункова продуктивність 1 м<sup>3</sup> каталізатора становить в середовищі ньому 50 т метанолу-сирцю на добу (~ 46,5 т метанолу-ректіфіката).

В зв'язку з тим, що насадка колони багато в чому визначає ефективність процесу синтезу метанолу, в різних країнах розроблюються нові конструкції, які забезпечують підтримку оптимального температурного режиму в зоні каталізу при одночасно їх простоті. Останнє особливо (важливо для створення агрегатів великої потужності, де простота і надійність є основною гарантією тривалої роботи агрегату. Конструкція колони синтезу метанолу при низькому тиску істотно відрізняється від описаних. Внаслідок зниження температури синтезу до 220-280 ° С колона не має насадки. Температурний режим регулюють за допомогою байпасів. Так як при низько температурному синтезі процес протікає в умовах, близьких до рівноваги, доцільно використовувати колони з падаючим температурним режимом [105]. При продуктивності агрегату ~ 300 тис. Т / рік діаметр колони перевищує 5 м, в неї завантажуються 100 м<sup>3</sup> каталізатора. З огляду на бажаність програвав каталізатор особливого значення набуває рівномірний розподіл газу холодних байпасів.

Конденсація парів метанолу з циркуляційного газу на установки середньої потужності проводиться зазвичай в конденсаторах типу «труба в трубі», що не відрізняються за конструкцією від конденсаторів, що застосовуються у виробництві амміака. Основні переваги конденсаторів «труба в трубі» - високий коефіцієнт теплопередачі, пов'язаний з великою швидкістю потоку теплоносія, але вони громіздкі і дорогі внаслідок великої витрати металу. На новостворюваних великих агрегатах застосовується більш

прогресивне повітряне охолодження циркуляційного газу зображений горизонтальний трьохконтурний апарат повітряного охолодження (поверхня теплообміну 20000 лг<sup>2</sup>, вага 95 т, габарити 9X8X8 м). Вступник на охолодження циркуляційний газ проходить всередині оребрених труб, змонтованих в секції. Зовні труби обдуваються повітрям, що нагнітається вентиляторами. Заданий температурний режим регулюється автоматичним поворотом лопастей вентиляторів, жалюзі, уприскуванням води для зволоження повітря. Аналогічні апарати повітряного охолодження застосовуються для конденсації парів метанолу при ректифікації [106].

Виносні теплообмінники є звичайними теплообмінними апаратами трубчастого типу, в яких по трубах пропускається гарячий газ з колони, а в міжтрубному просторі холодний циркуляційний газ.

Пускові електропідігрівачі в даний час, особливо в великих агрегатах, замінюють паровими або вогневими підігрівачами, які за конструкцією близькі до теплообмінників.

Сконденсувався метанол в схемах синтезу при високому тиску відокремлюють в сепараторах таких же конструкцій, які використовують у виробництві амміака. У системах, що працюють при низькому тиску, застосовують сепаратори зі спеціальними пристроями для уловлювання бризок і кращого відділення метанолу-сирцю.

До останнього часу у виробництві метанолу застосовували поршневі компресори. Але ці машини мають істотні недоліки: забруднення газу маслом, через що потрібно його очищення перед подачею на синтез, а також невелика продуктивність і складність обслуговування. Впровадження нових конструкцій насадок колон синтезу з низьким опором дозволяє застосувати для циркуляційного газу відцентрові компресори, наприклад марки ЦЦК-Ю. Цей компресор складається з цільнокованого герметичного корпусу високого тиску, всередині якого розміщений 12-ти ступінчастий відцентровий компресор і асинхронний трифазний електродвигун. Продуктивність при 40 °С і 290 ат становить 360-400 м<sup>3</sup> / год, перепад тисків ~ 30 ат, швидкість

обертання валу 2970 оборотів в хвилину. Електродвигун обдувається спеціально підготовленим сухим газом.

Відцентрові турбоциркуляційні компресори прості в обслуговуванні, виключають можливість забруднення газу маслом. Вони розміщуються на відкритому майданчику безпосередньо біля колон синтезу. Зважаючи на великі переваги цих машин все новоспоруджувані виробництва метанолу, в тому числі, безумовно, і системи, що працюють при низькому тиску, обладнуються турбоциркуляційними компресорами, а на підприємствах [107] [108] середньої потужності відбувається заміна поршневих машин. Цікавим є розглянути роботу трубчастої печі, в котрій проводиться паро-вуглекислотна конверсія природного газу. Трубчата піч прямокутна камера з вогнетривкої цегли, всередині якої розположені реакційні трубки, заповнені каталізатором. Реакційну зону обігрівають топковим газом, який спалюється в безполумєний пальниках, розташованих по поздовжній стіні печі. В одній з конструкцій трубчастої печі, що працює при атмосферному тиску, встановлено 300 пальників і 64 реакційні труби. Реакційні труби фактично складаються з двох труб: діаметр зовнішньої 152x8 мм зі сталі X23H18, діаметр внутрішньої 44x3 мм, а між ними засипаний каталізатор. У верхній частині контактний зони печі розташований теплообмінник. Паро-газова суміш проходить по міжтрубному просторі теплообмінника, підігрівається до 450-550 ° С і надходить на каталізатор. Температура в реакційній зоні підтримується ~ 850 ° С [108]. При цій температурі досягаються високі ступеня перетворення метану. Після виходу із зони реакції конвертований газ змінює напрямок і по центральній трубі надходить в трубне простір теплообмінника. Тепло його використовується для підігріву паро-газової суміші. З теплообмінника газ з температурою ~ 300 ° С направляється на виділення з нього водяної пари і компримування труби. Реакційні труби фактично складаються з двох труб: діаметр зовнішньої 152x8 мм зі сталі X23H18, діаметр внутрішньої 44x3 мм, а між ними засипаний каталізатор. У верхній частині контактної зони печі розташований теплообмінник. Паро-газова суміш проходить по міжтрубному



просторі теплообмінника, підігрівається до 450-550 ° С і надходить на каталізатор. Температура в реакційній зоні підтримується ~ 850 ° С. При цій температурі досягаються високі ступеня перетворення метану. Після виходу із зони реакції конвертований газ змінює напрямок і по центральній трубі надходить в трубний простір теплообмінника. Тепло його використовується для підігріву паро-газової суміші. З теплообмінника газ з температурою ~ 300 ° С направляється на виділення з нього водяної пари і компримування.

Як зазначалося вище, реакційна зона обігрівається спалюючим газу, який надходить в пальники при невеликому тиску (3,6-4,0 ат). При надходженні газу в пальник, за рахунок його тиску інжектуються необхідну кількість повітря. Димові гази з камери згоряння печі з температурою до 1000 ° С направляються в котли-утилізатори для отримання технологічної пари високого тиску (~ 40 ат, але можливо і до 100 ат).

На створюваних великих агрегатах виробництва метанолу конверсію здійснюють при тиску 16-25 ат. Конструктивне оформлення трубчастої печі принципово не відрізняється від описаної. Це великий агрегат, обладнаний рядом теплообмінних пристроїв, що дозволяє в результаті інтенсивної утилізації тепла практично повністю забезпечити виробництво метанолу необхідної йому енергією.

## 2 НОВИЙ РЕАКТОР СИНТЕЗУ МЕТАНОЛУ ЗА НИЗЬКИМ ТИСКОМ З РОЗПОДІЛЬНИКОМ ГАЗУ ВІДПОВІДНО ДО ПАТЕНТУ

Процес синтезу метанолу відбувається в реакторі на відновленому низькотемпературному каталізаторі.

Реактор (Рис.2.1) представляє собою вертикальний апарат, який складається з звареної циліндричної обичайки, двох еліптичних днищ, оснащений газорозподільним пристроєм, змішувачами, та відповідними технологічному призначенню штуцерами, трьома люками, призначеними для завантаження каталізатора, внутрішнього огляду, ремонту, а також монтажу і демонтажу внутрішніх частин апарата.

Вгорі апарата розташований газорозподільний пристрій, який вставляється в штуцер і приварюється чотирма лапами до крищі реактора.

Каталізатор, що знаходиться в реакторі, умовно розбитий на чотири шара з введенням "холодного" байпаса між шарами. Холодний газ в шар каталізатора подається за розподільниками ромбічного перетину, які повинні забезпечувати рівномірний розподіл холодного газу за шару каталізатора, а також гарне змішення гарячого та холодного газу.

Конструкція апарату дозволяє швидко розвантажувати каталізатор. Для цього в нижній частині реактора передбачені люки Д .

Внизу реактора над вихідним штуцером розташоване еліптичне днище, перфорованого, діаметром, вкрите двома шарами дрібної провідникової сіткою, над якою зложено шар фарфорових куль. Поверх шарів загрузається каталізатор, який розмежовується з кулями двома шарами дрібної дротової сітки.

Також в апараті передбачений люк , для огляду внутрішніх поверхонь апарату, також штуцера В для входу газу холодного байпасу.

На еліптичній крищі апарату передбачені: штуцер Е , для термомпарі; штуцер А, для входу газу; люк Г, для завантаження каталізатора.

На еліптичному днищі апарату передбачено штуцер Б для виходу газу.

У реактор синтезу метанолу надходить на годину 500000 м<sup>3</sup> синтез-газу. При ступеня конверсії синтез-газу за один прохід через каталізатор 45% продуктивність реактора становить 222 т метанолу на добу.

У реактор синтезу метанолу при низькому тиску (продуктивність 15000 кг метанолу в годину) надходить синтез-газ з масовою швидкістю подачі 5700 кг / год на 1 м<sup>3</sup> каталізатора.

Продуктивність реактора синтезу метанолу на низькотемпературному каталізаторі (СНМ-1) становить 10000 кг метанолу в годину.

Апарат теплоізований, втулки для кріплення теплоізоляції розміщуються згідно ГОСТ 17314-81.

Конструкцією апарату передбачена можливість заземлення його під час експлуатації, а також можливість приварювання до апарату зовнішніх сходів і майданчиків обслуговування.

Циркуляційний газ температурою не більш 300<sup>0</sup>С і тиском 5.4 МПа, поступає в апарат через штуцер А, що знаходиться у верхній еліптичній кришці. Газ проходить через шар (мідь-цинк-алюмінієвому) каталізатора, на якому і здійснюється процес утворення синтезу метанолу.

Парогазова суміш, що утворилась, виходить з реактору через штуцер Б, розташований у нижній частині еліптичного днища апарату.

Каталізатор синтезу метанолу надходить у цех в не відновленому вигляді. Відновлення каталізатора виробляється безпосередньо в реакторі.

Завантаження свіжого каталізатора в апарат здійснюється при знятій кришці апарату.

Реактор встановлюється на циліндричній опорі, де передбачено лаз. У верхній частині опори вирізані два отвори для вентиляції.

При цьому температура підвищується але ми її понижуємо. Повинні виконуватись 2 функції змішення і розподіл по повному перетину ,якщо цього не буде можливі такі проблеми: спікання, маленький пробіг, невелика потужність із-за нерівномірності.

Бачимо як проходить газ крізь розподільники різні тиски газу який надходить і який там є, газ який надходить не змішується як повинен тому конструкція не виконує своєї прямої роботи не змішує потоки газів.

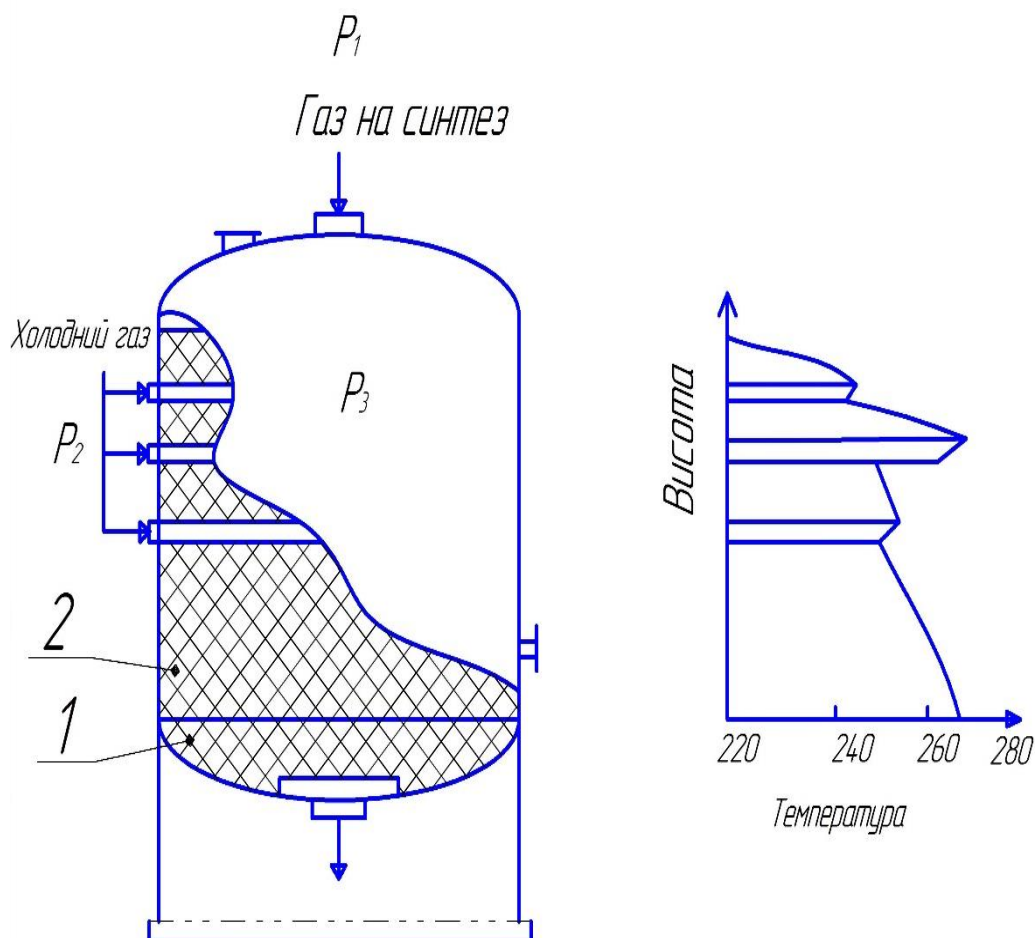


Рисунок 2.1 - Колона синтеза при низькому тиску:

1-фарфорові кулі; 2-каталізатор.

В залежності від кількості основного потоку можуть спостерігатись два варіанта розвитку подій 1) при маленькій нарузці газ буде поступати у центр реактора а при більшій на периферію. Щоб зробити рівномірний розподіл газу і змішування треба поставити патрубки з дифузорами . 2) Маємо 4 полки але за рахунок ідеального розподілу потоку однією полкою ми можемо принебрегати, що дозволить нам інфікувати реакційний процес отримання метанола в реакторі .

На рисунку 2.2 представлена структура газу на вході в реактор.

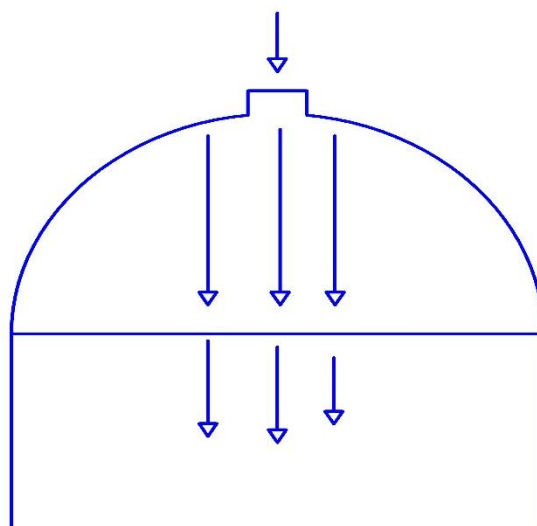


Рисунок 2.2 - Структура газу на вході в реактор

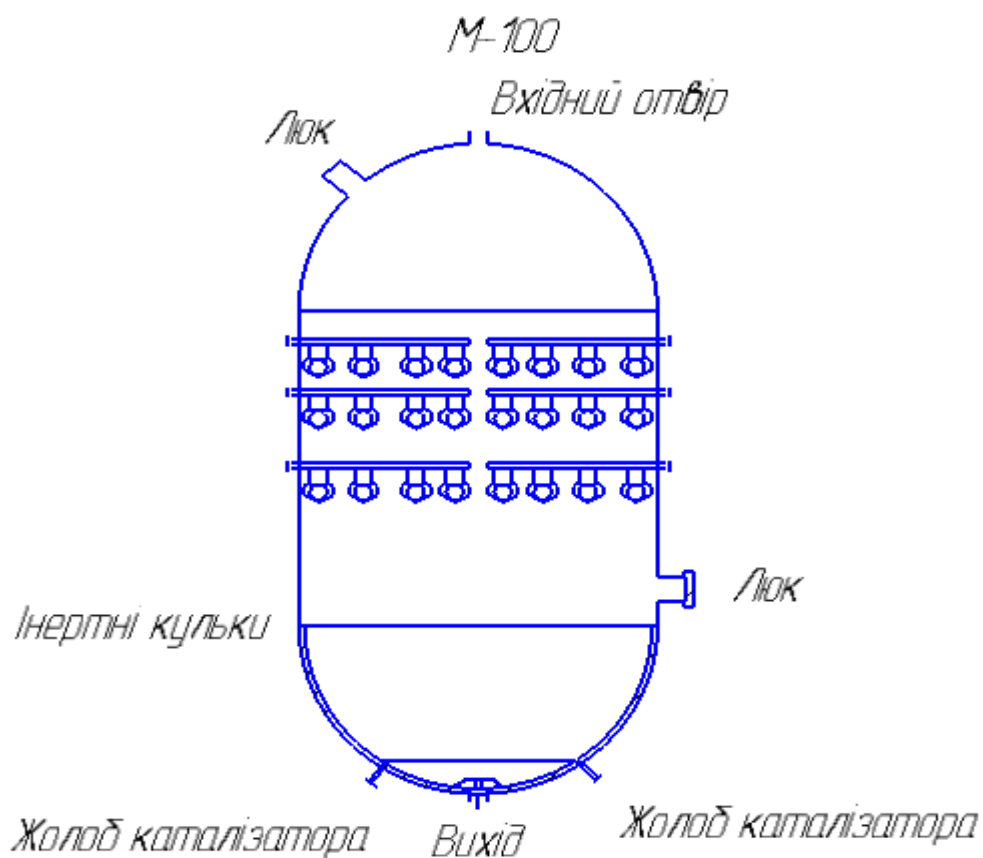


Рисунок 2.3 - Реактор

На рисунку 2.3 зображений реактор. Пристрій для однорідного розподілу пари (газу) (Рисунок 2.4) включає корпус із вмонтованим патрубком і напрямну будову, яка являє собою глуху для рідини тарілку з вертикально вмонтованими клапанами, що виконані в вигляді патрубків, нижній зріз яких розташовано нижче полотна глухої тарілки, а в середині патрубків розміщені дифузори зі зменшеними по потоку входними отворами, входні отвори обладнані короткими циліндричними вставками, внутрішні твірні яких створюють конфузори.

Коли ставим патрубки з дифузорами газ попадає до реактора і рівномірно розподіляється і немає завихрення газу, (рисунок 2.5) після виходу через дифузори газ рівномірно розподіляється на весь діаметр реактору.

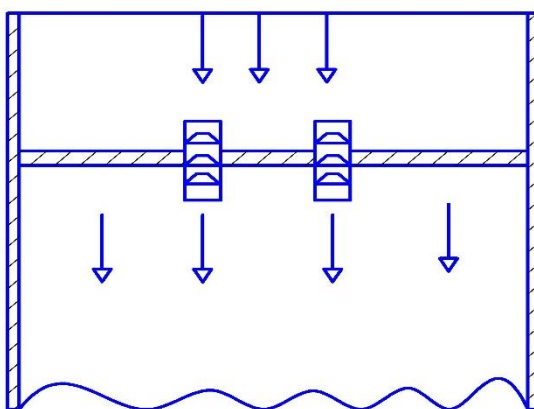


Рисунок 2.4 - пристрій для розподілу газу

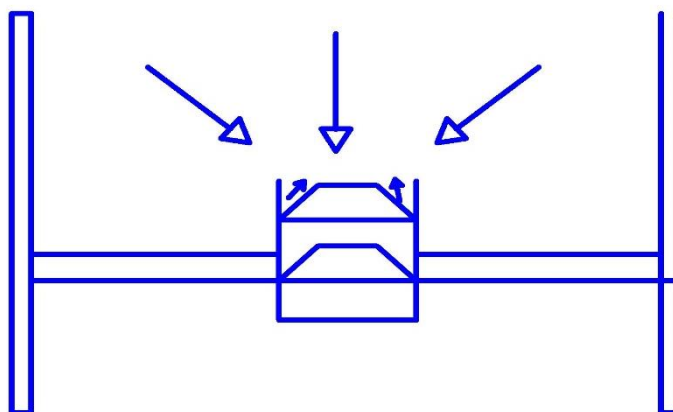


Рисунок 2.5 - Зміщення і розподіл газів відповідно до патенту

Пристрій належить до гідромеханічного пристрою однорідного розподілу пари (газу) в тепло та масообмінних апаратах і може бути використана в хімічній, нафтохімічній та інших галузях промисловості.

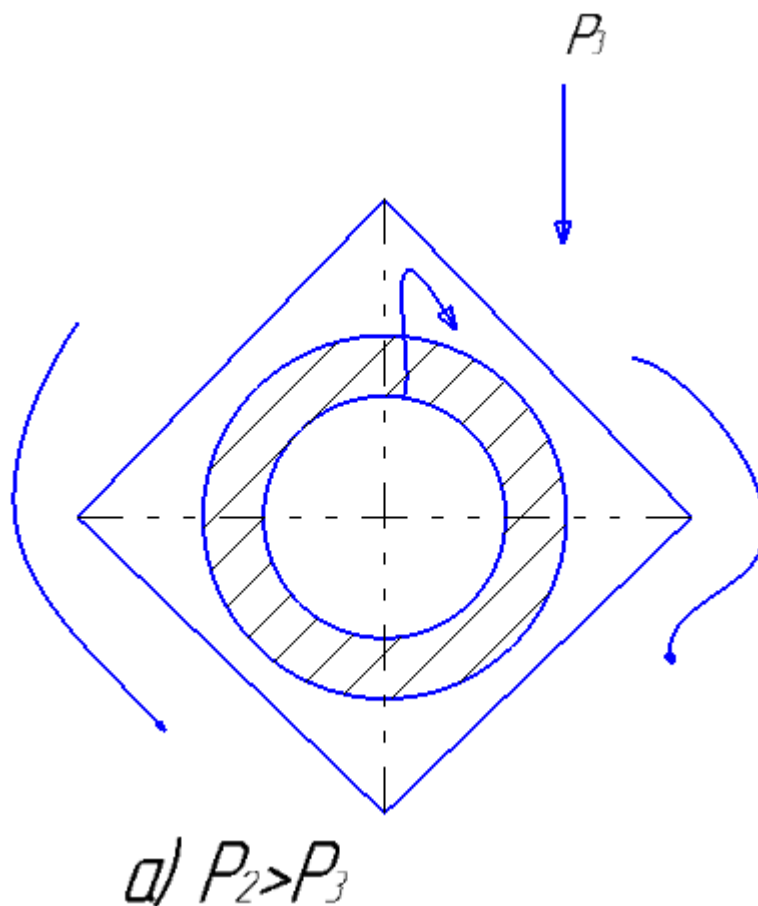


Рисунок 2.6 - Структура руху газів в розподільнику

Відомий пристрій для однорідного розподілу пари в масообмінних та теплообмінних колонах Т [Патент РФ 2326711, МПК В01D 3/32; В01F 3/04, заявл. 27.12.2007, опубл. 20.06.2008]. Пристрій являє собою паронаправляючу на контактні елементи будову, що містить патрубок вводу пари, дугоподібну стінку, розміщену у внутрішньому об'ємі апарата для проходу пари уздовж її зовнішньої поверхні та в основному навкруги осі апарата. Будова містить основну подовжену лопатку, яка проходить назовні від зовнішньої поверхні дугоподібної стінки. Основна лопатка має внутрішній край (рисунок 2.6), який розташований поряд з зовнішньою поверхнею внутрішньої стінки, та зовнішній край, який знаходиться на відстані від зовнішньої поверхні стінки.

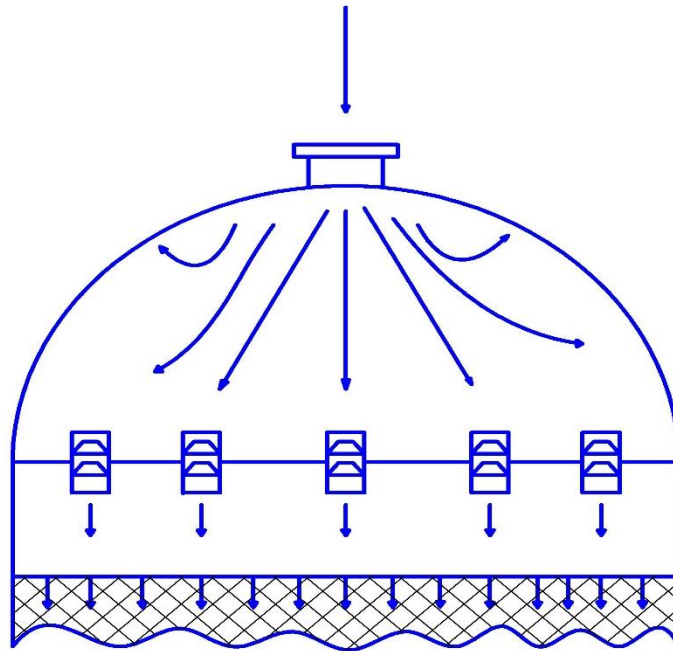


Рисунок 2.7 - Розподіл газу в реакторі (техн. По основі потоку)

Основна лопатка розташована під тангенціальним кутом до напрямку проходження пари, внутрішній край якої нижче по потоку ніж зовнішній, що дозволяє парі, яка падає на основну лопатку, перенаправлятися до зовнішньої поверхні дугоподібної стінки. Будова може включати одну або більше лопаток, які проходять радіально зовні від внутрішньої стінки. Цей пристрій для однорідного розподілу пари в масообмінних та теплообмінних колонах, як найбільш близький по технічній суті та результату, що досягається, прийнятий як найближчий аналог.

В основу корисної моделі поставлена задача удосконалити пристрій однорідного розподілу пари (газу) для тепло- та масообмінних апаратів, що дозволить забезпечити широкий діапазон роботи, зменшити металомісткість, спростити виготовлення та ремонт.

Поставлена задача вирішується завдяки тому, що в пристрої для однорідного розподілу пари (газу) в тепло та масообмінних апаратах, що містить корпус з вмонтованим патрубком для введення пари (газу) і над патрубком напрямну будову, яка спрямовує пару (газ) на контактні елементи (рисунок 2.6), згідно з корисною моделлю, напрямна будова являє собою глуху



для рідини тарілку з вертикально вмонтованими саморегулюючими витрату пари (газу) клапанами, які виконані в вигляді патрубків, нижній зріз яких розташовано нижче полотна глухої тарілки, а в середині патрубків розміщені дифузори зі зменшеними по потоку входними отворами, де здійснюється змінне саморегулююче стиснення перерізу потоку, нижчий зріз першого по потоку дифузора не нижче зрізу патрубка,9 (рисунок 2.7) до того ж входні отвори дифузорів обладнані короткими циліндричними вставками, внутрішні твірні котрих створюють конфузор.

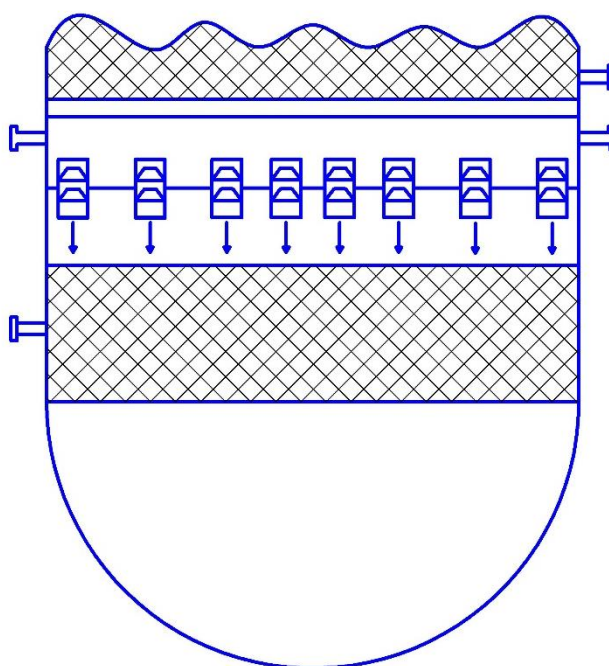


Рисунок 2.8 - Концентрація холодного байпасу відповідно до патенту № 78789 України.

### 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ РІВНОМІРНОСТІ РОЗПОДІЛУ ПОВІТРЯ

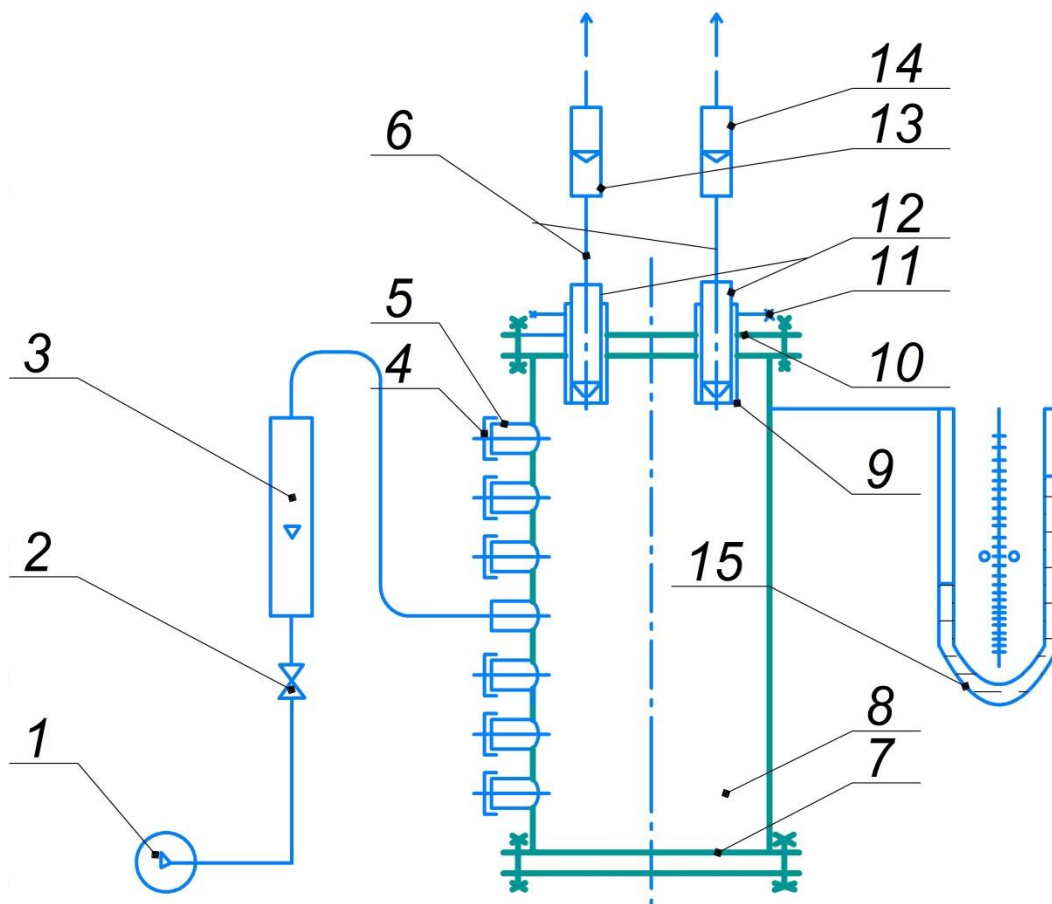


Рисунок 3.1 - Опис схеми експериментальної установки:

1-компресор; 2 - вентиль; 3 - ротаметр РС; 4 - гумові пробки; 5 - патрубки підвідні; 6 - шланги гнучкі; 7 - фланець глухий; 8 - колонка експериментальна; 9 - патрубки перехідні; 10 - фланець ізолюваний; 11- гвинт стопорний; 12-клапан газовий; 13 - ротаметр РС-5М; 14 - ротаметр РС-7№2; 14-диференціальний манометр.

Установка складається з компресору 1, який по трубопроводу з вентилем 2 для регулювання подачі повітря до ротаметру 3, з ротаметру повітря надходить по трубопроводу до патрубка підвідного 5. Через патрубок повітря потрапляє у колону експериментальну 8, з якої через клапан газовий 12 повітря по шлангу гнучкому 6 потрапляє в у ротаметри 13,14. На колоні встановлений рідинний манометр 15 для вимірювання тиску в колонні.

На рисунку 3.2 зображена експериментальна установка:



Рисунок 3.2 - Експериментальна установка:

1-колонка експериментальна ; 2-ротаметр РС-7; 3-ротаметр РС-5№1; 4-ротаметр РС-5№2; 5-диференціальний манометр.

На рисунку 3.3 зображена колонка експериментальна :

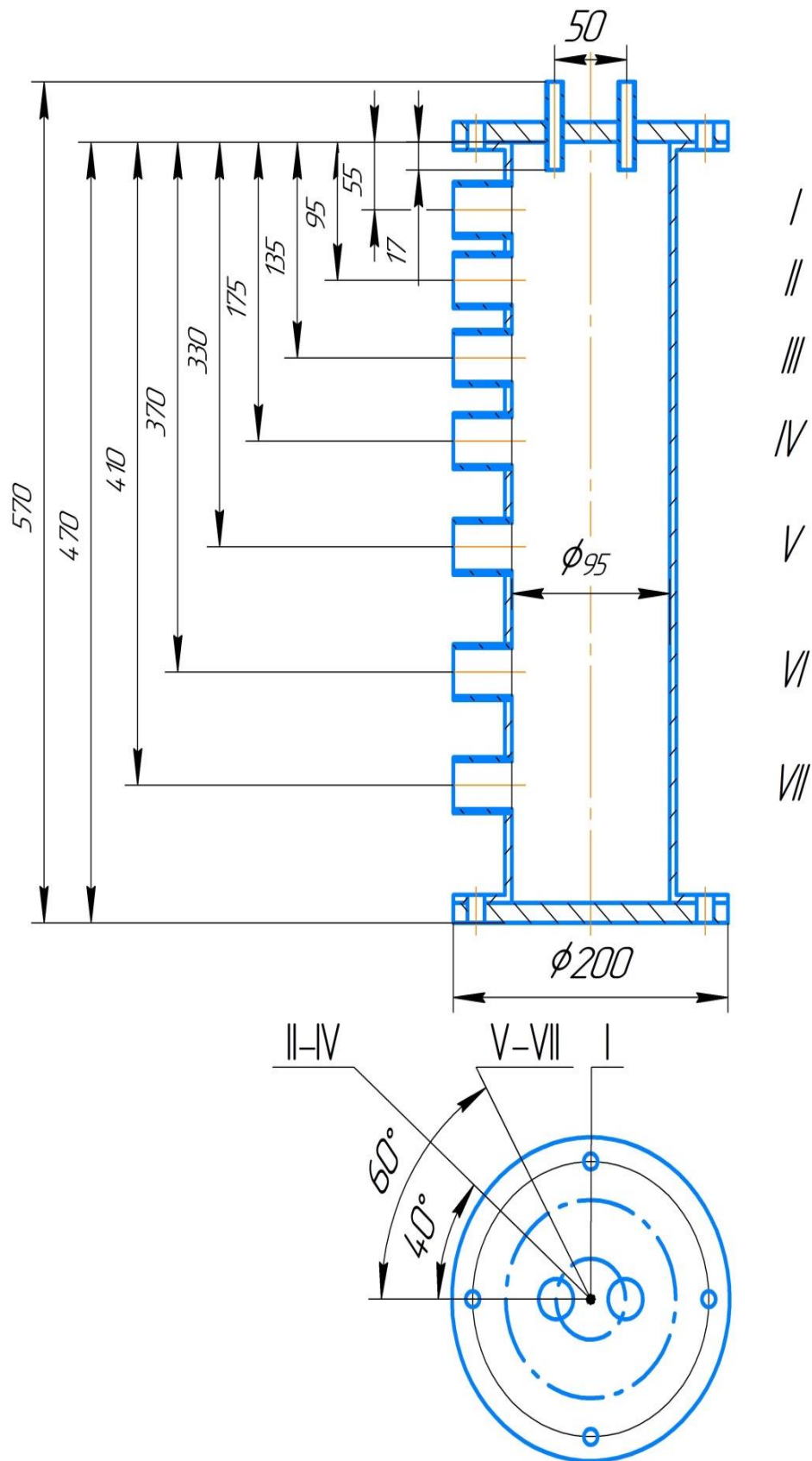


Рисунок 3.3 - Колонка експериментальна :

I- VII – номер патрубка підводного.

На рисунку 3.4 зображений клапан газовий:

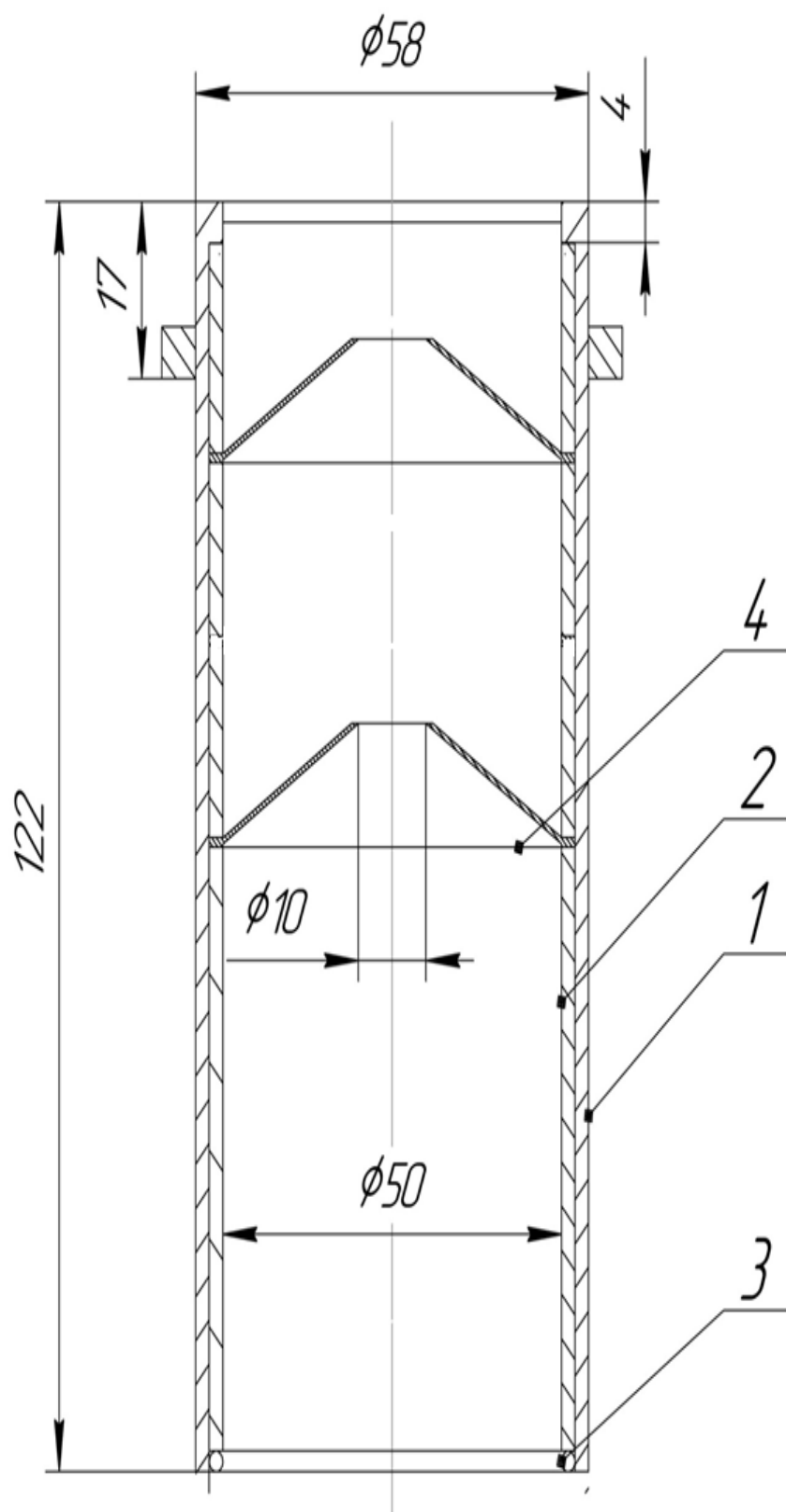


Рисунок 3.4 - Клапан газовий:

1- трубка; 2-втулка; 3-кільце стопорне; 4-діафрагма(або дифузор).

На рисунку 3.5 зображені досліджувальні елементи дифузори та діафрагми:

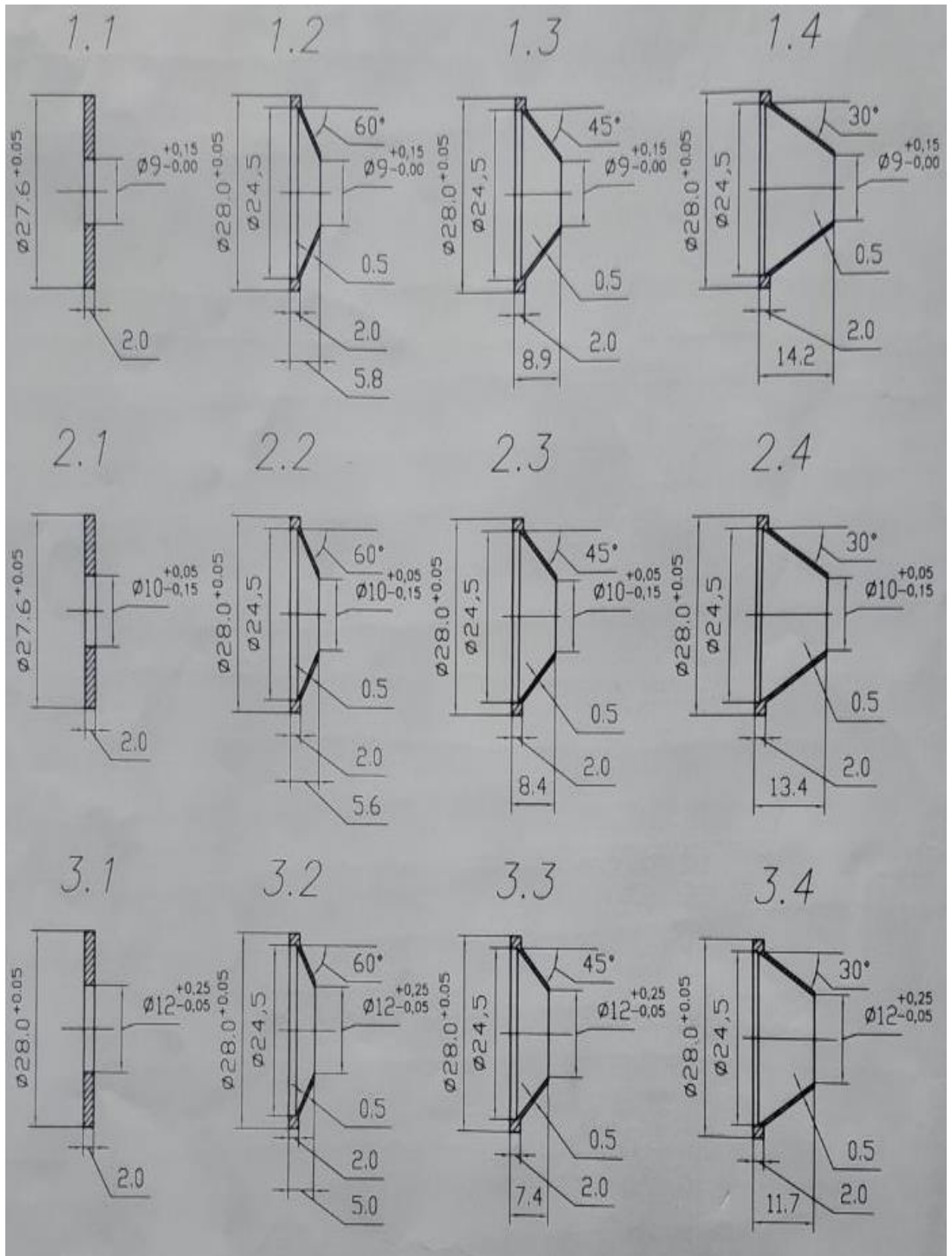


Рисунок 3.5. - Досліджувані елементи , діафрагми та дифузори.

На рисунку 3.6 зображений ротаметр зі скляною конусною трубкою:

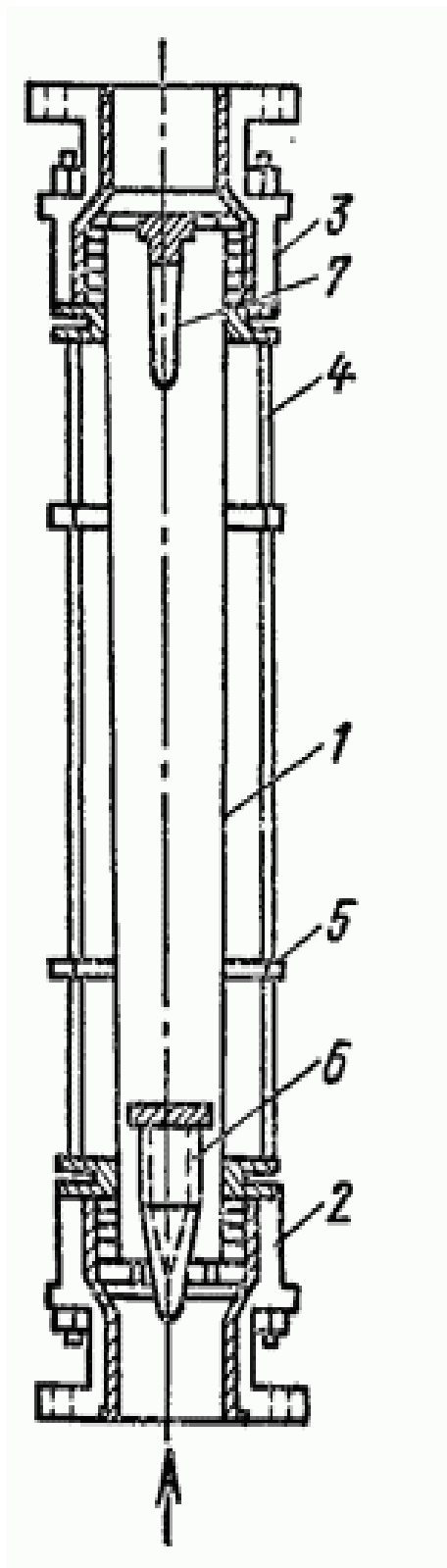


Рисунок 3.6. - Ротаметр зі скляною конусною трубкою:

1-скляна конічна трубка; 2,3-металеві голівки; 4-тяги; 5- поперечини; 6- поплавок; 7-шкала .

На таблицях 3.1-3.3 представлені дані з градуювання ротаметрів.

Таблиця 3.1 - Дані з градуювання ротаметра РС-7

| № Число поділок | $V_P, \text{м}^3 \text{ год}$ |
|-----------------|-------------------------------|
| 0               | 3,95                          |
| 10              | 8,27                          |
| 20              | 12,58                         |
| 30              | 16,69                         |
| 40              | 21,21                         |
| 50              | 25,52                         |
| 60              | 29,83                         |
| 70              | 34,15                         |
| 80              | 38,46                         |
| 90              | 42,77                         |

На рисунку 3.7 зображена градуювальна характеристика ротаметра РС-7

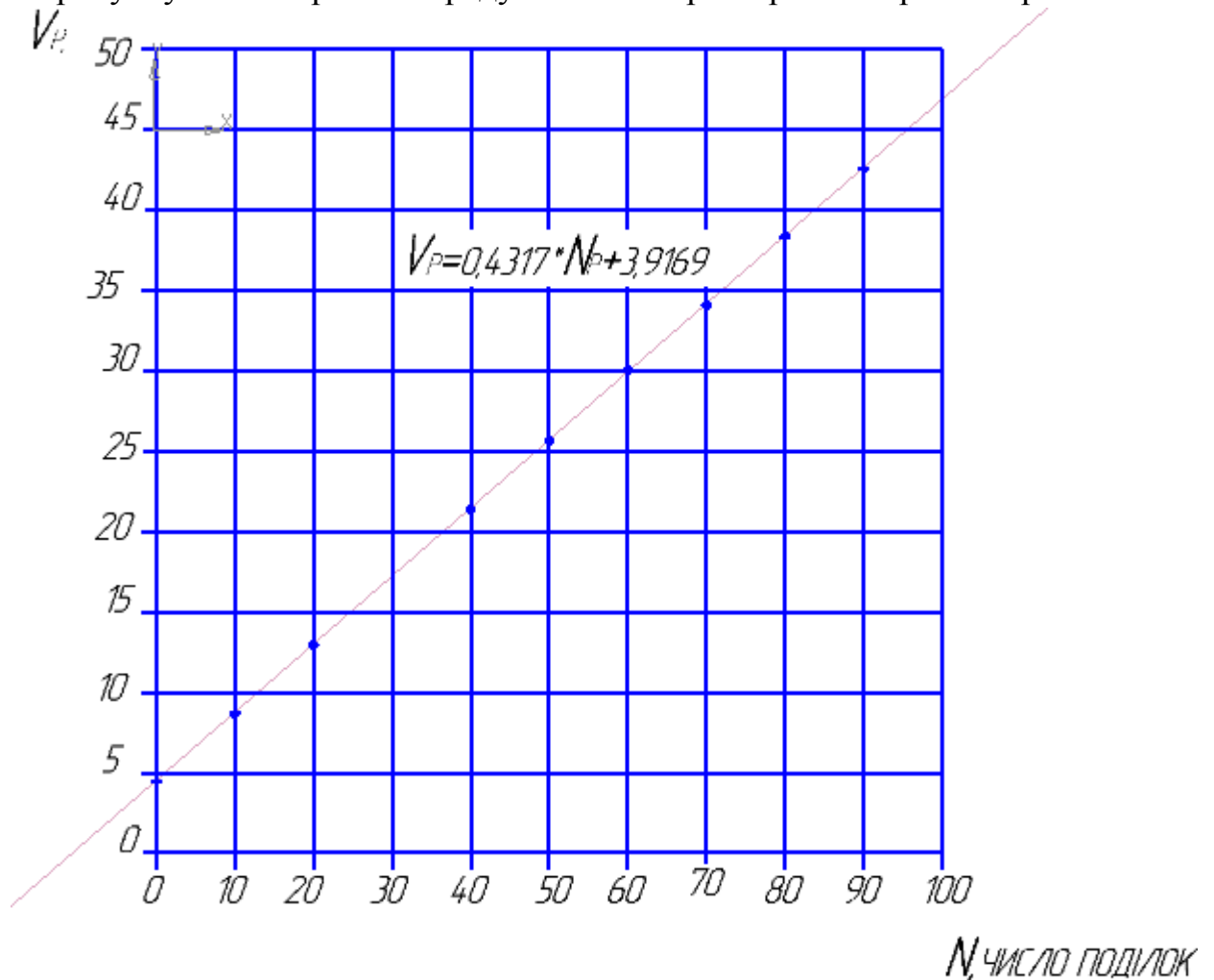


Рисунок 3.7 - Градуювальна характеристика ротаметра РС-7;  $N$ -число поділок,  $V_P$ -об'ємна витрата повітря,  $\frac{\text{м}^3}{\text{год}}$



Таблиця 3.2 - Ротамер РС-1

| № Число поділок | $V_P, \text{м}^3 \text{ ГОД}$ |
|-----------------|-------------------------------|
| 0               | 0,95                          |
| 10              | 1,48                          |
| 20              | 2,0                           |
| 30              | 2,5                           |
| 40              | 3,3                           |
| 50              | 4,1                           |
| 60              | 4,7                           |
| 70              | 5,3                           |
| 80              | 6,1                           |
| 90              | 6,9                           |

На рисунку 3.8 зображена градуювальна характеристика ротаметра РС-1.

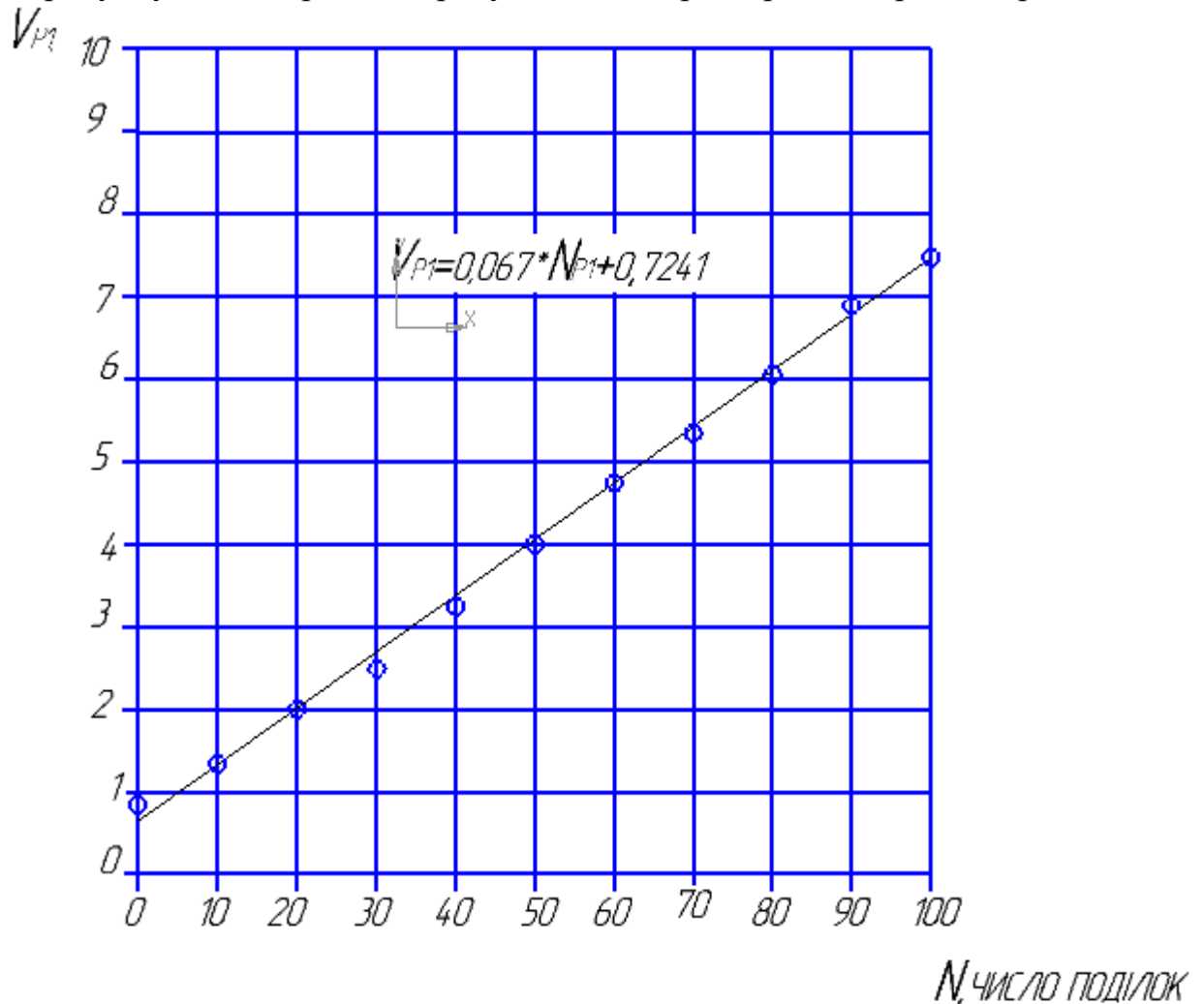


Рисунок 3.8 - Градуювальна характеристика ротаметра РС-1;  $N$ -число поділок,  $V_P$ -об'ємна витрата повітря,  $\frac{\text{м}^3}{\text{ГОД}}$

Таблиця 3.3 - Ротаметр РС-2

| № Число поділок | $V_P, \text{м}^3 \text{ ГОД}$ |
|-----------------|-------------------------------|
| 0               | 0,95                          |
| 10              | 1,38                          |
| 20              | 1,9                           |
| 30              | 2,4                           |
| 40              | 3,2                           |
| 50              | 4,0                           |
| 60              | 4,7                           |
| 70              | 5,3                           |
| 80              | 6,1                           |
| 90              | 6,9                           |

На рисунку 3.9 зображена градуювальна характеристика ротаметра РС-2.

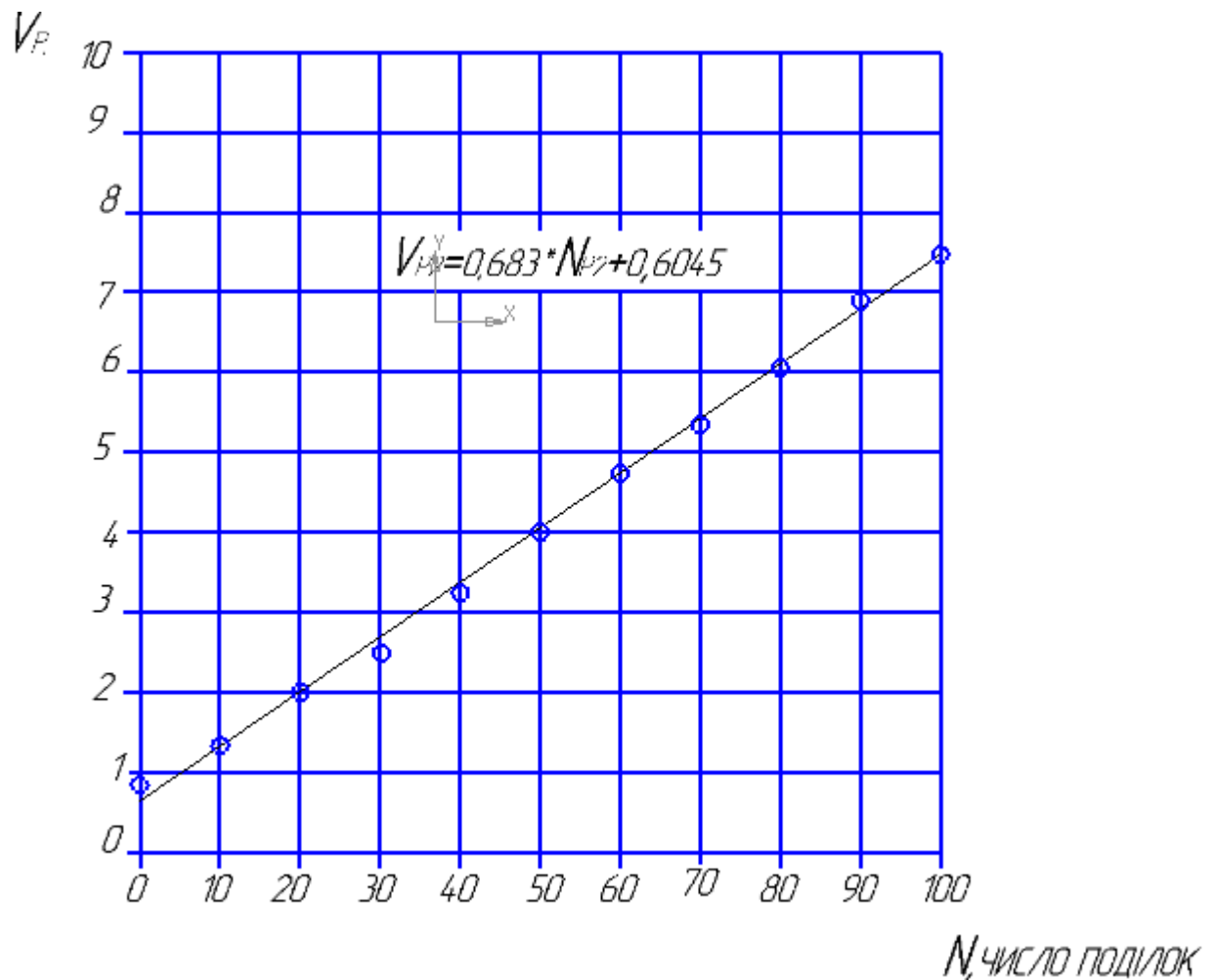


Рисунок 3.9 - Градуювальна характеристика ротаметра РС-2; N-число

поділок,  $V_P$ -об'ємна витрата повітря,  $\frac{\text{м}^3}{\text{ГОД}}$

На рисунку 3.10 зображений Диференціальний манометр.

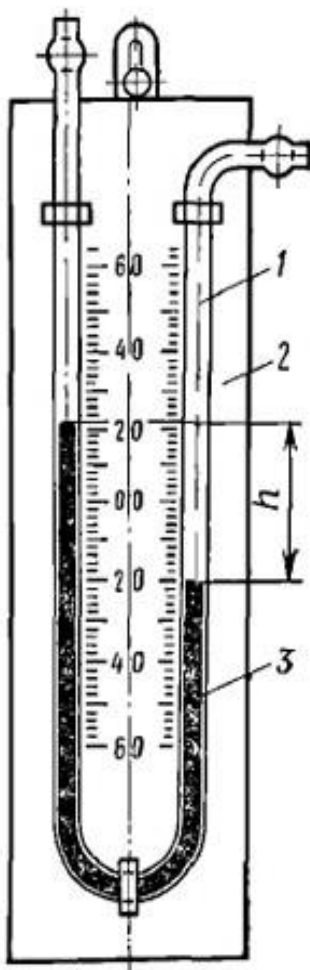


Рисунок 3.10 - Диференціальний манометр.

1-скляна U-подібна трубка , 2-дошка з нанесеною шкалою, 3- дистильована вода.

3.2 Методики проведення експерименту та обробки одержаних даних. Прибори та вимірювальна техніка.

Перед проведенням експерименту слід ознайомитися з технікою безпеки та з інструкціями використання до ротаметру й манометру.

В газові клапани 12 встановлюємо необхідні для дослідження елементи, потім встановлюємо газові клапани 12 у перехідні патрубки 9.

Фланець ізолювальний 10 встановлюємо на колону експериментальну 8.

Вмикаємо установку та встановлюємо поплавков ротаметру на відмітці 4, чекаємо приблизно 10 секунд поки анемометр розкрутиться та знімаємо показання з ротаметрів.

Далі з кроком 4 відмітки на ротаметрі повторюємо експеримент до відмітки 20 на ротаметрі. Після цього знімаємо фланець ізолювальний 10 та газові клапани 12. Змінюємо елементи та збираємо установку у вище описаній послідовності. Для нових елементів повторюємо експеримент у відповідності до першого експерименту.

Обробку даних проводимо у наступному порядку:

1. Густина повітря за нормальних умов

$$\rho_{н.у.} = \frac{M}{22.4}, \text{ кг/м}^3 \quad (3.1)$$

2. Густина повітря за робочих умов

$$\rho_{р.у.} = \rho_{н.у.} * \frac{T_0 * P_{роб}}{(T_0 + t) * P_0}, \text{ кг/м}^3 \quad (3.2)$$

3. Об'ємна витрата повітря за ротаметром РС- 7.

$$V_p' = \frac{0.4317 * N_p + 3.9169}{3600}, \frac{\text{м}^3}{\text{с}} \quad (3.3)$$

4. Об'ємна витрата повітря за ротаметром РС- 7 з врахуванням градуювання ротаметра

$$V_p = V_p' \sqrt{\frac{1.203}{\rho_{р.у.}}}, \frac{\text{м}^3}{\text{с}} \quad (3.4)$$

5. Площа поперечного перерізу колонки

$$S = \frac{\pi * D^2}{4}, \text{ м}^2 \quad (3.5)$$

6. Швидкість повітря в колоні

$$W = \frac{V_p}{S}, \text{ м/с} \quad (3.6)$$

7. Коефіцієнт динамічної в'язкості повітря за робочих умов

$$\mu = \mu_0 * \frac{273 + C}{T + C} * \left(\frac{T}{273}\right)^{3/2}, \text{ Па*с} \quad (3.7)$$

8. Коефіцієнт кінематичної в'язкості повітря

$$V = \frac{\mu_0}{\rho_{р.у.}}, \text{ м}^2/\text{с} \quad (3.8)$$

9. Число Рейнольдса в колонці

$$Re = \frac{W * D}{V} \quad (3.9)$$

10.Об'ємна витрата повітря за ротаметром РС- 5 №1

$$V_{P1} = \frac{0.067 \cdot N_{P1} + 0.721}{3600}, \text{ м}^3/\text{с} \quad (3.10)$$

11.Об'ємна витрата повітря за ротаметром РС- 5 №2

$$V_{P2} = \frac{0.0683 \cdot N_{P2} + 0.645}{3600}, \text{ м}^3/\text{с} \quad (3.11)$$

12.Коефіцієнт рівності витрат повітря за ротаметрами

$$K = \frac{V_{P1} - V_{P2}}{V_{P1} + V_{P2}} * 100\% \quad (3.12)$$

13.Відносна похибка розрахунку витрат повітря

$$\delta = \frac{V_{P1} - (V_{P1} + V_{P2})}{V_{P1} + V_{P2}} * 100\% \quad (3.13)$$

3.3 Експериментальне дослідження розподілу повітря за двома порожніми короткими патрубками

Дані експериментального дослідження розподілу повітря за двома порожніми короткими патрубками наведено в таблицях 3.4÷3.9.

Таблиця 3.4 - Експериментальні дані з розподілу повітря за двома порожніми патрубками Ø24 мм: дата 19.06.19, t=24 С, P= 1,001\*10<sup>5</sup> Па; підключаємий патрубок І.

| N ед .ул | N1 P1 , дел | N2 P2 , дел | DP, ММ/ВОД СТ |
|----------|-------------|-------------|---------------|
| 4        | 18          | 40          | 30            |
| 8        | 35          | 55          | 33            |
| 12       | 51          | 71          | 37            |
| 16       | 70          | 87          | 41            |
| 20       | 85          | 107         | 47            |

Таблиця 3.5 - Розрахункові експериментальні дані з розподілу повітря за двома порожніми патрубками Ø24 мм: дата 19.06.19,  $t=24$  С,  $P=1,001 \cdot 10^5$  Па; підключаємий патрубок I.

| N | N <sub>p</sub> число поділок | w    | R <sub>E</sub> | V <sub>p1</sub> , м <sup>3</sup> /с | V <sub>p2</sub> , м <sup>3</sup> /с | α, %   | K, %   |
|---|------------------------------|------|----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------|--------|
| 1 | 4                            | 0.22 | 21040.6        | 1.93                                | 3.33                                | 8.52   | -26.7  |
| 2 | 8                            | 0.29 | 27369.1        | 3.07                                | 4.36                                | 0.06   | -17.4  |
| 3 | 12                           | 0.36 | 33697.3        | 4.14                                | 5.45                                | -4.60  | -13.7  |
| 4 | 16                           | 0.43 | 40025.5        | 5.41                                | 6.55                                | -9.10  | -9.47  |
| 5 | 20                           | 0.49 | 46353.7        | 6.42                                | 7.91                                | -12.14 | -10.42 |

Таблиця 3.6 - Експериментальні дані з розподілу повітря за двома порожніми патрубками Ø24 мм: дата 19.06.19,  $t=24$  С,  $P=1,001 \cdot 10^5$  Па; підключаємий патрубок V.

| N ед .ул | N1 P1 , дел | N2 P2 , дел | DP, ММ/ВОД СТ |
|----------|-------------|-------------|---------------|
| 4        | 17          | 39          | 30            |
| 8        | 35          | 53          | 35            |
| 12       | 52          | 73          | 39            |
| 16       | 70          | 87          | 40            |
| 20       | 84          | 106         | 46            |

Таблиця 3.7 - Розрахункові експериментальні дані з розподілу повітря за двома порожніми патрубками Ø24 мм: дата 19.06.19,  $t=24$  С,  $P=1,001 \cdot 10^5$  Па; підключаємий патрубок V.

| N | N <sub>p</sub> число поділок | w    | R <sub>E</sub> | V <sub>p1</sub> , м <sup>3</sup> /с | V <sub>p2</sub> , м <sup>3</sup> /с | α, %  | K, %   |
|---|------------------------------|------|----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------|--------|
| 1 | 4                            | 0.22 | 21040.6        | 1.86                                | 3.27                                | 11.4  | -27.38 |
| 2 | 8                            | 0.29 | 27369.1        | 3.07                                | 4.22                                | 1.94  | -15.84 |
| 3 | 12                           | 0.36 | 33697.3        | 4.21                                | 5.59                                | -6.6  | -14.11 |
| 4 | 16                           | 0.43 | 40025.5        | 5.41                                | 6.55                                | -9.09 | -9.47  |
| 5 | 20                           | 0.49 | 46353.7        | 6.35                                | 7.84                                | -11.3 | -10.51 |

Таблиця 3.8 - Експериментальні дані з розподілу повітря за двома порожніми патрубками Ø24 мм: дата 19.06.19,  $t=24$  С,  $P= 1,001 \cdot 10^5$  Па; підключаємий патрубок VII.

| N ед .ул | N1 P1 , дел | N2 P2 , дел | DP, ММ/ВОД СТ |
|----------|-------------|-------------|---------------|
| 4        | 18          | 39          | 20            |
| 8        | 35          | 54          | 25            |
| 12       | 51          | 70          | 36            |
| 16       | 68          | 87          | 40            |
| 20       | 87          | 105         | 47            |

Таблиця 3.9 - Розрахункові експериментальні дані з розподілу повітря за двома порожніми патрубками Ø24 мм: дата 19.06.19,  $t=24$  С,  $P= 1,001 \cdot 10^5$  Па; підключаємий патрубок VII.

| N | N <sub>p</sub><br>число<br>поділок | w    | R <sub>E</sub> | V <sub>p1</sub> ,<br>М <sup>3</sup> /с | V <sub>p2</sub> ,<br>М <sup>3</sup> /с | α, %   | K, %   |
|---|------------------------------------|------|----------------|--|--|--------|--------|
| 1 | 4                                  | 0.22 | 21040.6        | 1.93                                   | 3.27                                   | 9.95   | -25.74 |
| 2 | 8                                  | 0.29 | 27369.1        | 3.07                                   | 4.30                                   | 0.09   | -16.62 |
| 3 | 12                                 | 0.36 | 33697.3        | 4.14                                   | 5.39                                   | -3.91  | -13.06 |
| 4 | 16                                 | 0.43 | 40025.5        | 5.28                                   | 6.55                                   | -8.06  | -10.71 |
| 5 | 20                                 | 0.49 | 46353.7        | 6.55                                   | 7.78                                   | -12.12 | -8.53  |

3.4 Експериментальне дослідження розподілу повітря за двома короткими патрубками з діафрагмою діаметром 10.7 мм.

Дані експериментального дослідження розподілу повітря за короткими патрубками з діафрагмами Ø10.7 мм наведено в таблицях 3.10÷3.13

Таблиця 3.10 - Експериментальні дані з розподілу повітря за двома короткими патрубками з діафрагмою Ø10,7 мм та Ø10,7 мм: дата 19.11.19,  $t=23\text{ C}$ ,  $P=1,017\cdot 10^5\text{Па}$ , підключений патрубок I.

| N ед .ул | N1 P1 , дел | N2 P2 , дел | DP, ММ/ВОД СТ |
|----------|-------------|-------------|---------------|
| 4        | 25          | 32,5        | 35            |
| 8        | 43          | 50          | 44            |
| 12       | 60          | 67,5        | 50            |
| 16       | 77          | 82          | 64            |
| 20       | 92          | 97,5        | 76            |

Таблиця 3.11 - Розрахункові експериментальні дані з розподілу повітря за двома короткими патрубками з діафрагмою Ø10,7 мм та Ø10,7 мм: дата 19.11.19,  $t=23\text{ C}$ ,  $P=1,017\cdot 10^5\text{Па}$ , підключений патрубок I.

| N | N <sub>p</sub><br>число<br>поділок | w    | R <sub>E</sub> | V <sub>p1</sub> ,<br>м <sup>3</sup> /с | V <sub>p2</sub> ,<br>м <sup>3</sup> /с | α, %   | K, %  |
|---|------------------------------------|------|----------------|--|--|--------|-------|
| 1 | 4                                  | 0.22 | 21040.6        | 2.39                                   | 2.84                                   | 9.43   | -8.14 |
| 2 | 8                                  | 0.29 | 27369.1        | 3.60                                   | 4.02                                   | -2.49  | -5.43 |
| 3 | 12                                 | 0.36 | 33697.3        | 4.74                                   | 5.21                                   | -8.08  | -4.73 |
| 4 | 16                                 | 0.43 | 40025.5        | 5.88                                   | 6.20                                   | -10.05 | -2.66 |
| 5 | 20                                 | 0.49 | 46353.7        | 6.89                                   | 7.26                                   | -11.02 | -2.65 |

Таблиця 3.12 - Експериментальні дані з розподілу повітря за двома короткими патрубками з діафрагмою Ø10,7 мм та Ø10,7 мм: дата 19.11.19,  $t=23\text{ C}$ ,  $P=1,017\cdot 10^5\text{Па}$ , підключений патрубок VII.

| N ед .ул | N1 P1 , дел | N2 P2 , дел | DP, ММ/ВОД СТ |
|----------|-------------|-------------|---------------|
| 4        | 25,3        | 33,6        | 37            |
| 8        | 41,3        | 48,6        | 40            |
| 12       | 61          | 67          | 50            |
| 16       | 77,6        | 82          | 64            |
| 20       | 93,6        | 97,6        | 75            |



Таблиця 3.13 - Розрахункові експериментальні дані з розподілу повітря за двома короткими патрубками з діафрагмою Ø10,7 мм та Ø10,7 мм: дата 19.11.19,  $t=23$  С,  $P=1,017 \cdot 10^5$  Па, підключений патрубок VII.

| N | N <sub>p</sub><br>число<br>поділок | w    | R <sub>E</sub> | V <sub>p1</sub> ,<br>м <sup>3</sup> /с | V <sub>p2</sub> ,<br>м <sup>3</sup> /с | α, %   | K, %  |
|---|------------------------------------|------|----------------|--|--|--------|-------|
| 1 | 4                                  | 0.22 | 21040.6        | 2.41                                   | 2.89                                   | 7.46   | -9.03 |
| 2 | 8                                  | 0.29 | 27369.1        | 3.49                                   | 3.92                                   | 0.26   | -5.83 |
| 3 | 12                                 | 0.36 | 33697.3        | 4.81                                   | 5.18                                   | -8.38  | -3.69 |
| 4 | 16                                 | 0.43 | 40025.5        | 5.92                                   | 6.20                                   | -10.35 | -2.32 |
| 5 | 20                                 | 0.49 | 46353.7        | 6.99                                   | 7.27                                   | -11.73 | -1.92 |

3.5. Експериментальне дослідження розподілу повітря за двома короткими патрубками з дифузорами .

Дані експериментального дослідження з розподілу повітря за короткими патрубками з дифузорами  $\text{Ø}11.7_{-0,2}^{+0,0}$  мм та  $\text{Ø}11.8$  мм,  $l=12$ ,  $\alpha=120^\circ$  наведено в таблицях 3.14÷3.17.

Таблиця 3.14 - Експериментальні дані з розподілу повітря за двома короткими патрубками з дифузорами  $\text{Ø}11,7$  мм та  $\text{Ø}11,8$  мм,  $l= 9.5$  мм,  $\alpha=90^\circ$ : дата 02.11.19,  $t=22$  С,  $P=1,017 \cdot 10^5$  Па, підключений патрубок I.

| N ед .ул | N ед .ул | N1 P1 , дел | N2 P2 , дел | DP,<br>ММ/ВОД СТ |
|----------|----------|-------------|-------------|------------------|
| 1        | 4        | 25          | 32          | 35               |
| 2        | 8        | 43          | 50          | 44               |
| 3        | 12       | 60          | 67          | 50               |
| 4        | 16       | 77          | 82          | 64               |
| 5        | 20       | 92          | 98          | 76               |

Таблиця 3.15 - Розрахункові дані з розподілу повітря за двома короткими патрубками з дифузорами  $\varnothing 11,7$  мм та  $\varnothing 11,8$  мм,  $l= 9.5$  мм,  $\alpha=90^\circ$ : дата 02.11.19,  $t=22$  С,  $P=1,017 \cdot 10^5$  Па, підключений патрубок I.

| N | N <sub>p</sub><br>число<br>поділок | w    | R <sub>E</sub> | V <sub>p1</sub> ,<br>м <sup>3</sup> /с | V <sub>p2</sub> ,<br>м <sup>3</sup> /с | $\alpha$ , % | K, %   |
|---|------------------------------------|------|----------------|--|--|--------------|--------|
| 1 | 4                                  | 0.22 | 22350,6        | 2,19                                   | 2,99                                   | 9,93         | -15,34 |
| 2 | 8                                  | 0.29 | 29072,7        | 3,33                                   | 4,15                                   | -0,89        | -10,92 |
| 3 | 12                                 | 0.36 | 35794,8        | 4,61                                   | 5,38                                   | -8,53        | -7,75  |
| 4 | 16                                 | 0.43 | 42516,9        | 5,61                                   | 6,06                                   | -7,05        | -3,88  |
| 5 | 20                                 | 0.49 | 49239,1        | 6,48                                   | 7,63                                   | -10,96       | -8,16  |

Таблиця 3.16 - Експериментальні дані з розподілу повітря за двома короткими патрубками з дифузорами  $\varnothing 11,7$  мм та  $\varnothing 11,8$  мм  $l= 9.5$  мм,  $\alpha=90^\circ$ : дата 02.11.19,  $t=22$  С,  $P=1,017 \cdot 10^5$  Па, підключений патрубок VII.

| N ед .ул | N ед .ул | N1 P1 , дел | N2 P2 , дел | DP,<br>ММ/ВОД СТ |
|----------|----------|-------------|-------------|------------------|
| 1        | 4        | 25          | 34          | 37               |
| 2        | 8        | 41          | 48          | 40               |
| 3        | 12       | 61          | 67          | 50               |
| 4        | 16       | 78          | 82          | 64               |
| 5        | 20       | 93          | 98          | 75               |

Таблиця 3.17 - Розрахункові дані з розподілу повітря за двома короткими патрубками з дифузорами  $\varnothing 11,7$  мм та  $\varnothing 11,8$  мм,  $l= 9.5$  мм,  $\alpha=90^\circ$ : дата 02.11.19,  $t=22$  С,  $P=1,017 \cdot 10^5$  Па, підключений патрубок VII.

| N | N <sub>p</sub><br>число<br>поділок | w    | R <sub>E</sub> | V <sub>p1</sub> ,<br>м <sup>3</sup> /с | V <sub>p2</sub> ,<br>м <sup>3</sup> /с | $\alpha$ , % | K, %   |
|---|------------------------------------|------|----------------|--|--|--------------|--------|
| 1 | 4                                  | 0.22 | 22350,60       | 2,19                                   | 2,92                                   | 11,39        | -14,21 |
| 2 | 8                                  | 0.29 | 29072,70       | 3,47                                   | 4,22                                   | -3,50        | -9,78  |
| 3 | 12                                 | 0.36 | 35794,80       | 4,54                                   | 5,38                                   | -7,91        | -8,48  |
| 4 | 16                                 | 0.43 | 42516,91       | 5,54                                   | 6,47                                   | -9,70        | -7,73  |
| 5 | 20                                 | 0.49 | 49239,01       | 6,55                                   | 7,77                                   | -12,22       | -8,53  |

#### 4 ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Графіки залежності об'ємної витрати повітря що проходить через два порожніх патрубків  $\varnothing 24$  , від швидкості повітря для випадку підключення повітря до вхідного патрубка I : а- патрубок №1, б- патрубок №2. наведено на рисунках 4.1÷4.3

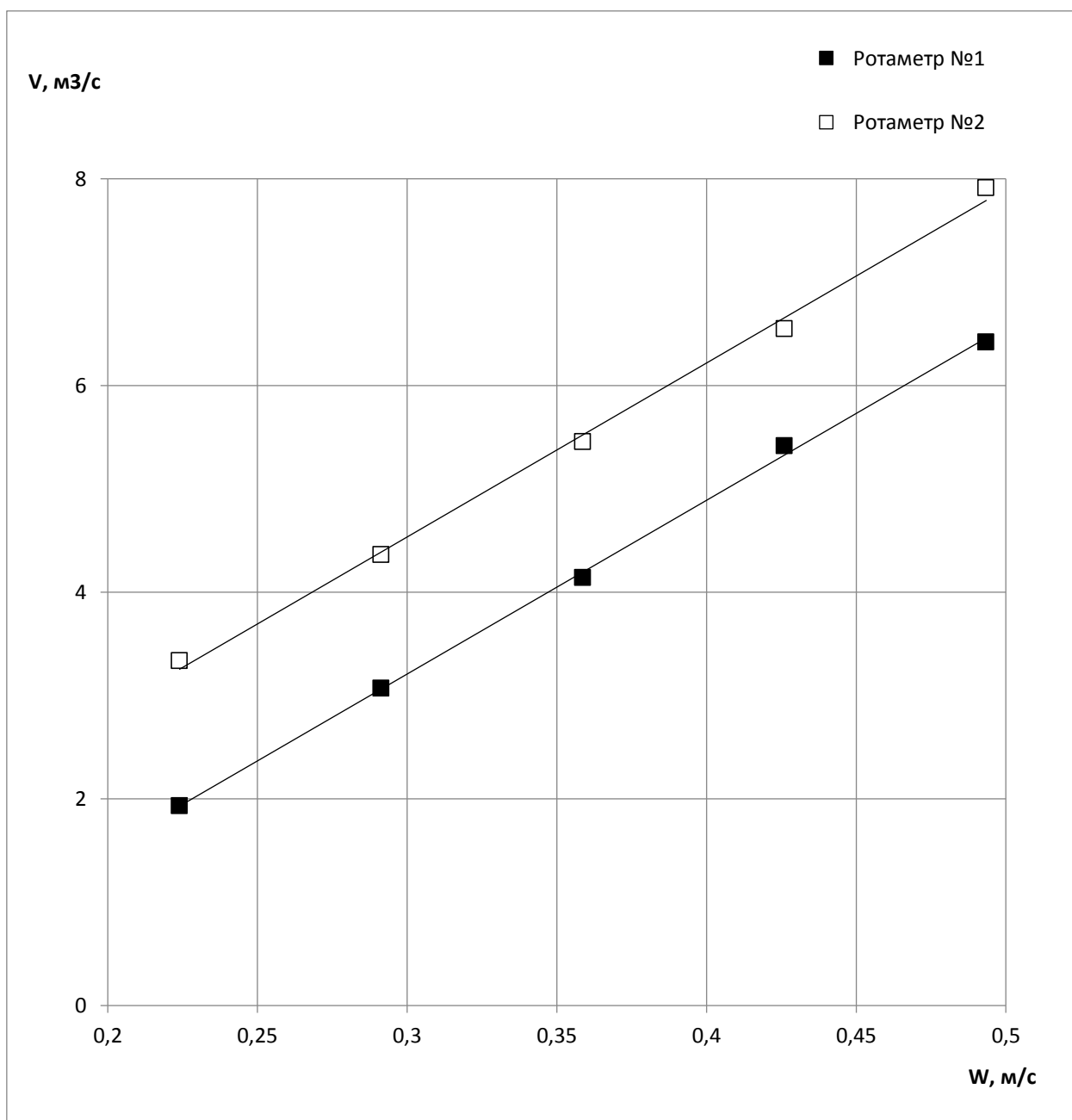


Рисунок 4.1 - Залежність об'ємної витрати повітря ,що проходить через два порожніх патрубків  $\varnothing 24$  мм, від швидкості повітря в колонці для випадку підключення повітря до вхідного патрубка I.

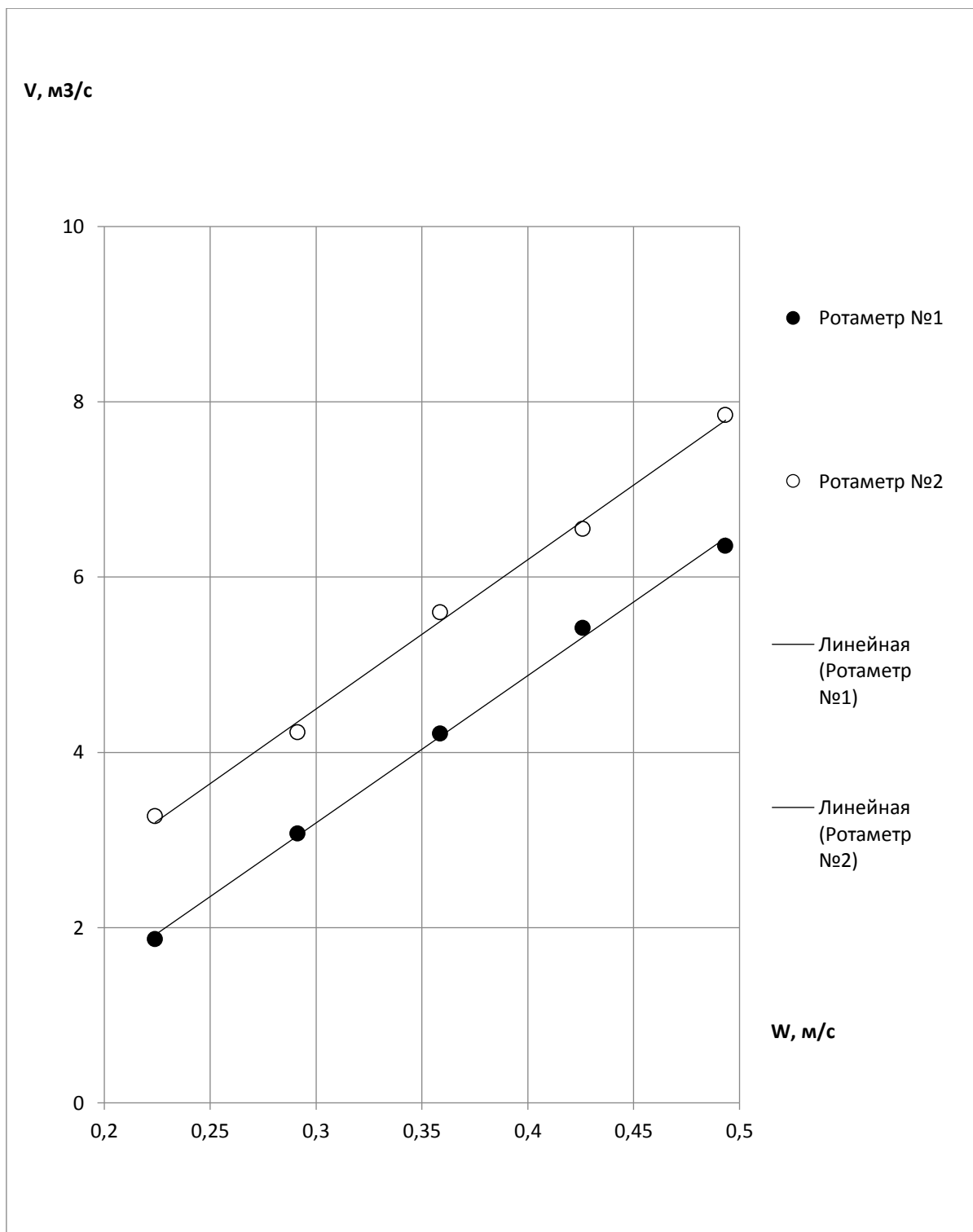


Рисунок 4.2 - Залежність об'ємної витрати повітря ,що проходить через два порожніх патрубків  $\varnothing 24$  мм, від швидкості повітря в колонці для випадка підключення повітря до вхідного патрубка  $V$ .

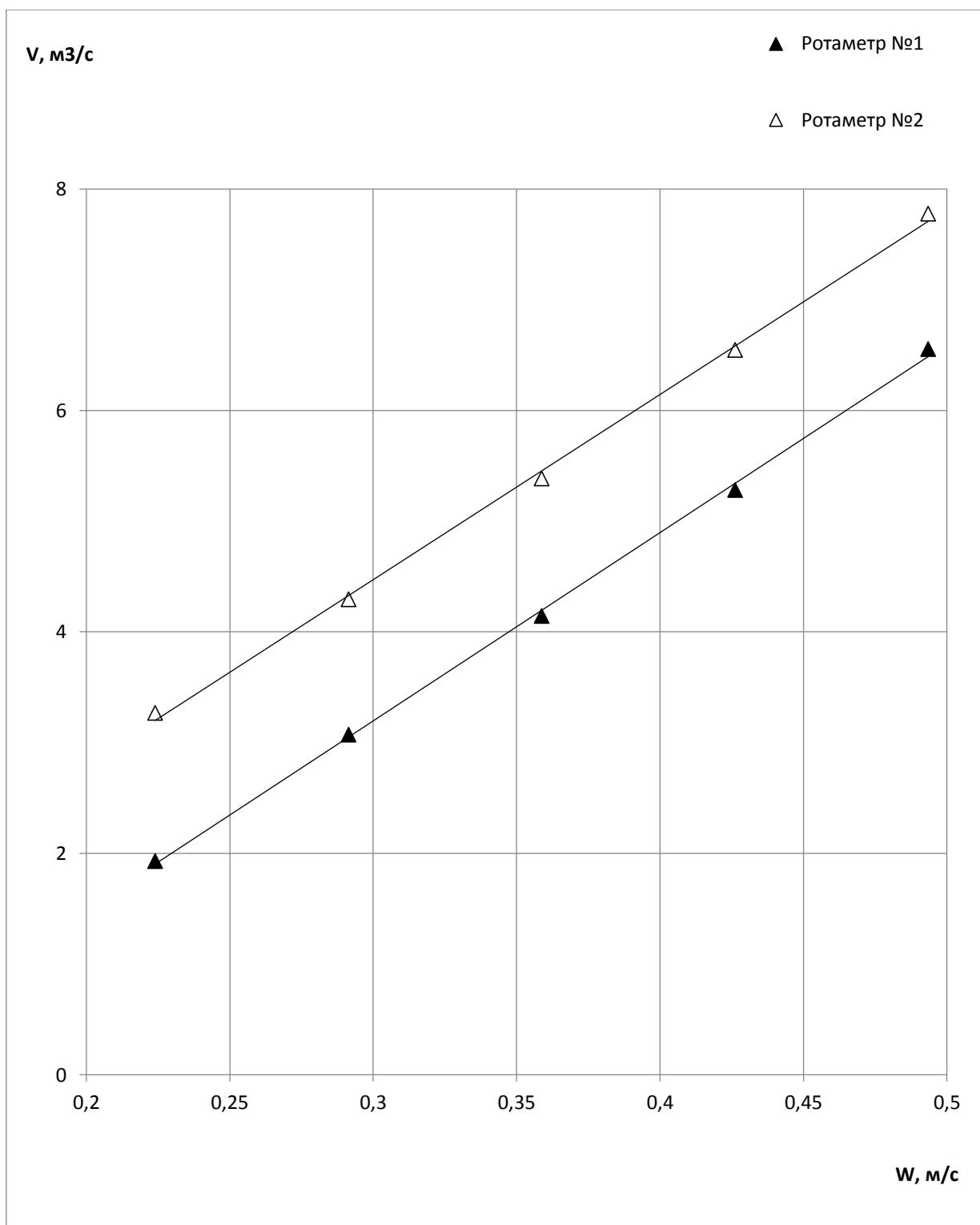


Рисунок 4.3 - Залежність об'ємної витрати повітря ,що проходить через два порожніх патрубка  $\text{Ø}24$  мм, від швидкості повітря в колонці для випадка підключення повітря до вхідного патрубка VII.

Графіки залежності об'ємної витрати повітря що проходить через два порожніх патрубків з діафрагмами  $\varnothing 10,7$  мм , від швидкості повітря для випадку підключення повітря до вхідного патрубка. наведено на рисунках 4.4÷4.5

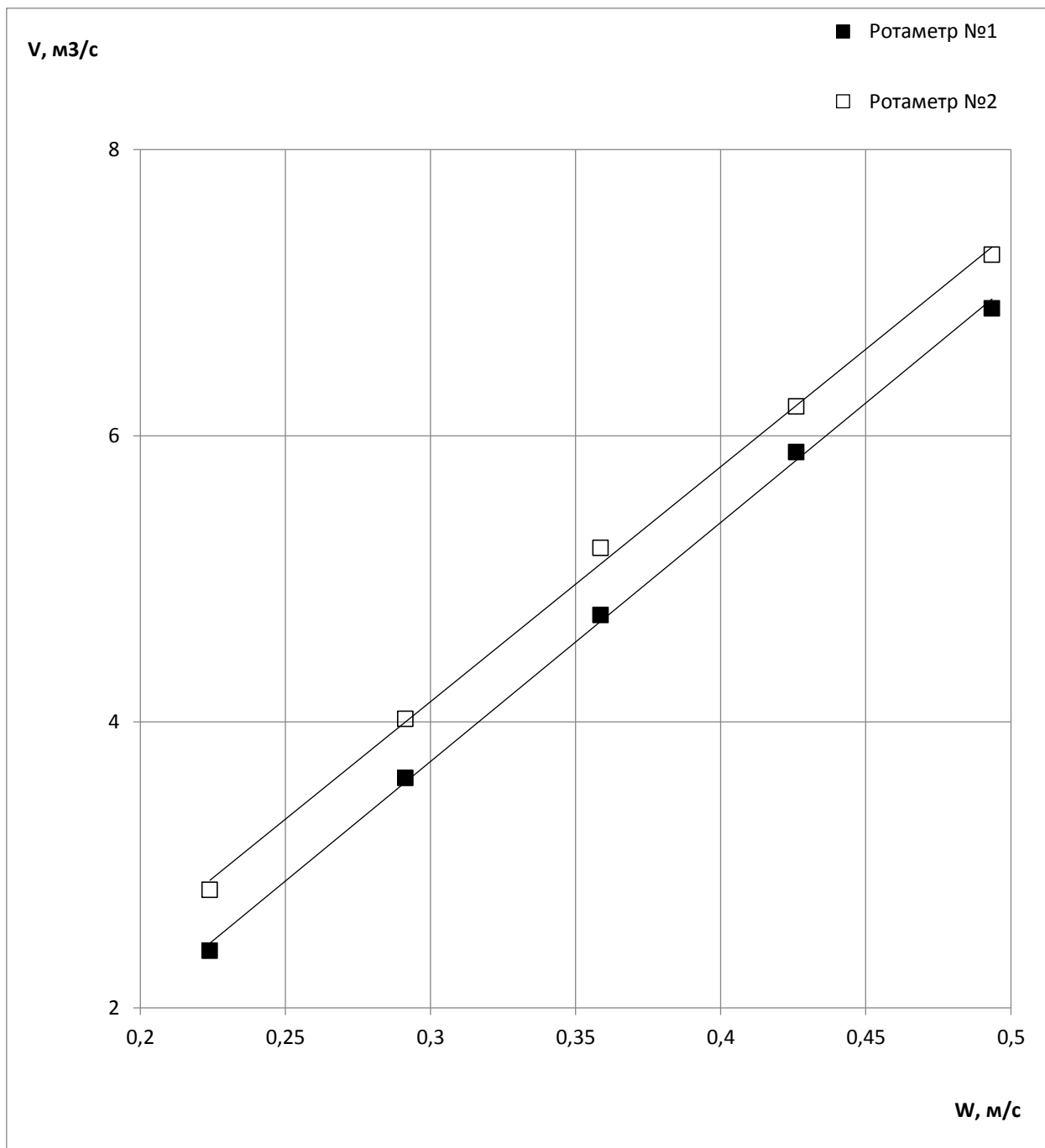


Рисунок 4.4 - Залежність об'ємної витрати повітря ,що проходить через два коротких патрубків з діафрагмами  $\varnothing 10,7$  мм та  $\varnothing 10,7$  мм , від швидкості повітря в колонці для випадку підключення повітря до вхідного патрубка І.

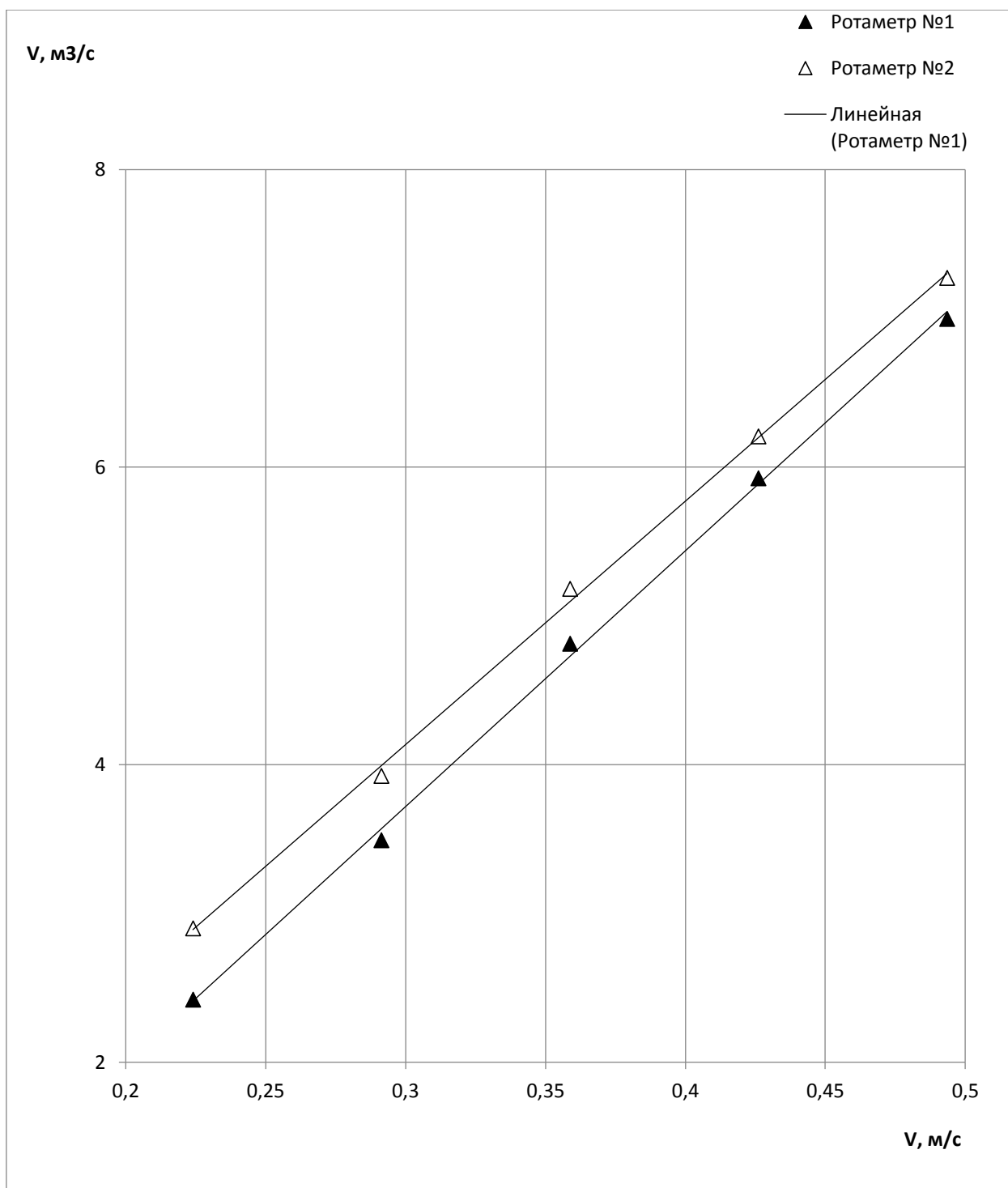


Рисунок 4.5 - Залежність об'ємної витрати повітря, що проходить через два коротких патрубків з діафрагмами  $\varnothing 10,7$  мм та  $\varnothing 10,7$  мм, від швидкості повітря в колонці для випадка підключення повітря до вхідного патрубку VII

Графіки залежності об'ємної витрати повітря що проходить через два порожніх патрубків з дифузорами  $\varnothing 11,7$  мм та  $\varnothing 11,8$  мм,  $l=12$ ,  $\alpha=120^\circ$ , від швидкості повітря для випадку підключення повітря до вхідного патрубка I : а- патрубок №1, б- патрубок №2. наведено на рисунках 4.6÷4.7

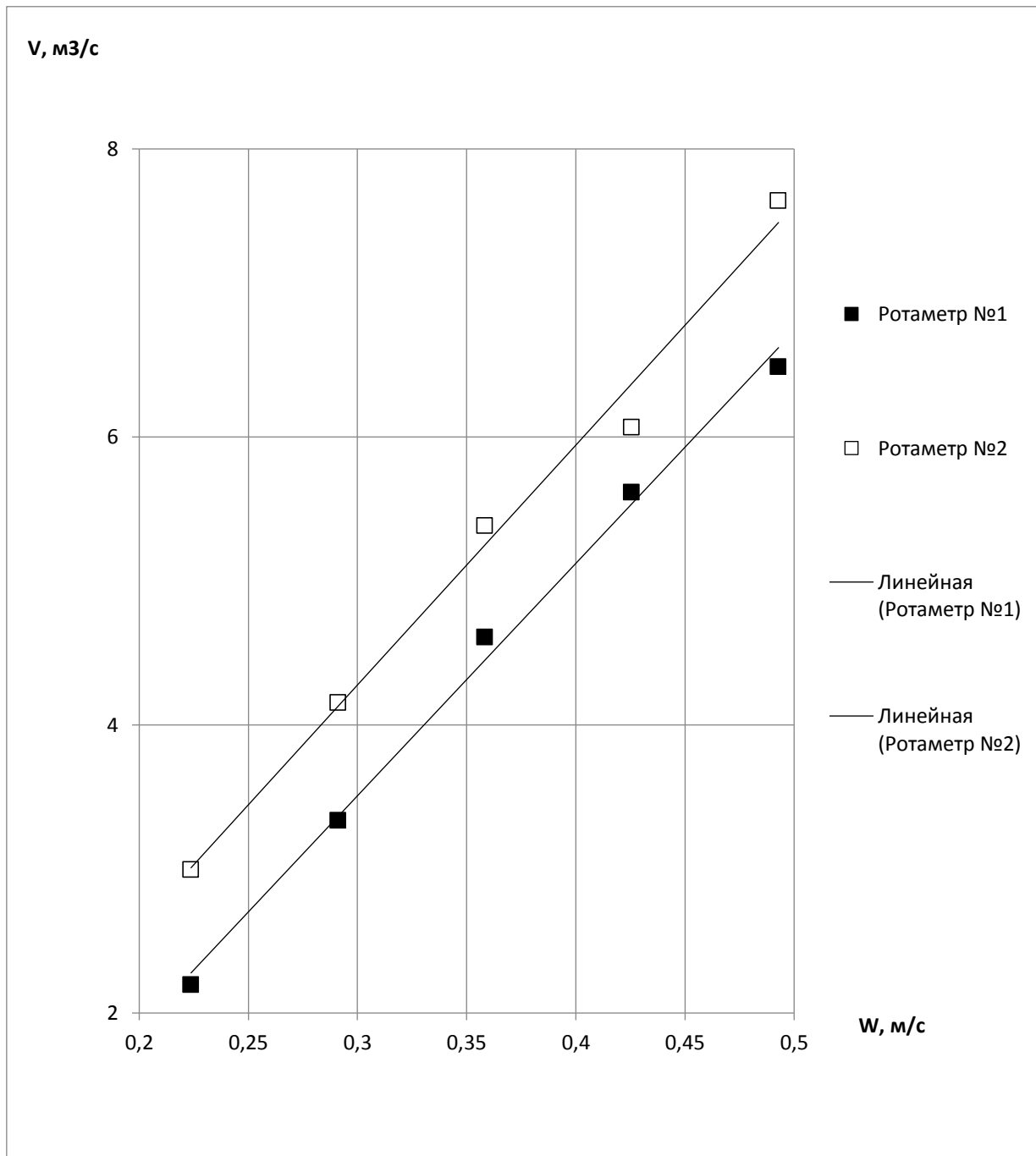


Рисунок 4.6 - Залежність об'ємної витрати повітря, що проходить через два коротких патрубків з дифузорами  $\varnothing 11,7$  мм та  $\varnothing 11,8$  мм,  $l=9,5$  мм,  $\alpha=90^\circ$ , від швидкості повітря в колонці для випадку підключення повітря до вхідного патрубка I.



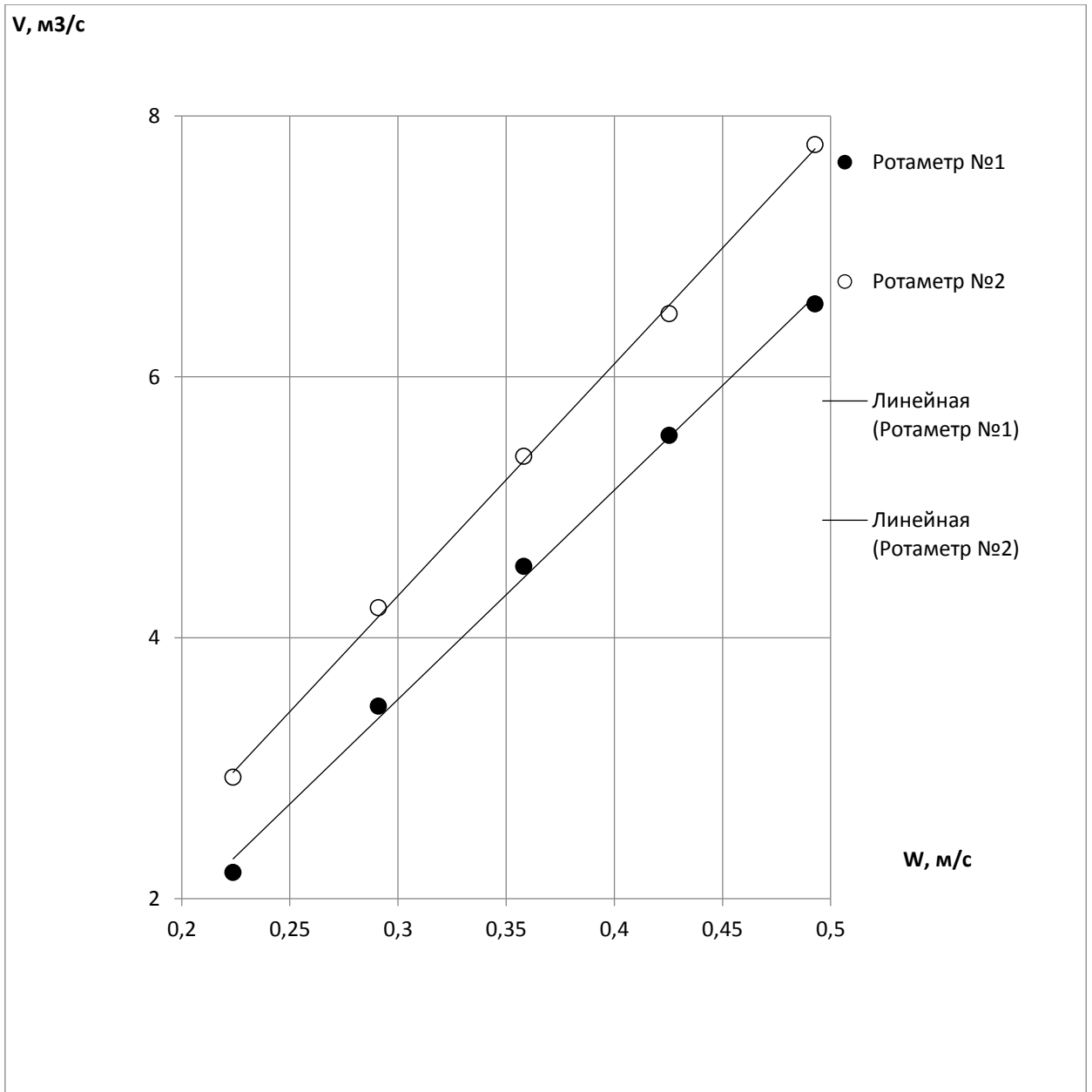


Рисунок 4.7 - Залежність об'ємної витрати повітря ,що проходить через два коротких патрубків з дифузорами  $\varnothing 11,7$  мм та  $\varnothing 11,8$  мм,  $l=9,5$  мм,  $\alpha=90^\circ$ , від швидкості повітря в колонці для випадка підключення повітря до вхідного патрубку VII.

## ВИСНОВКИ

У магістерській роботі наведено рішення актуальної науково-практичної задачі, а саме забезпечення рівності розподілу газу за поперечним перерізом апарата з розробкою конструкції реактора синтезу метанолу за низьким тиском продуктивністю 130000 т/год, та зроблені наступні висновки:

1. В результаті літературного огляду встановлено, що стадія синтезу газу потребує удосконалення. Основним апаратом є стадії є реактор, який має значний діаметр, та оснащений пристроями змішення газу. Відомо, що верхня частина реактора має велику роль в процесі, тому рівномірний розподіл газу у верхній частині збільшить продуктивність, та знизить затрати енергоємності всього виробництва.
2. Проведено аналіз можливого руху конвертованого газу у верхній частині реактора і зроблено висновок, що існуючий розподільник газу не сформує рівномірний профіль швидкості газу при різних навантаженнях і не забезпечить достатній коефіцієнт летючості чистих компонентів. Запропоновано нову конструкцію реактора відповідно до патенту № 78789 України, яка дасть рівномірний профіль швидкості газу за поперечним перерізом апарата при будь-якому навантаженні за газом.
3. Розроблена лабораторна дослідна установка та проведені на ній докладні експериментальні дослідження рівномірності розподілу повітря за поперечним перерізом колонки при різних умовах подачі повітря за висотою колонки та розподільних пристроях на виході з колонки.
4. Розроблена методика обробки експериментальних даних та введено новий коефіцієнт – коефіцієнт рівномірності розподілу потоку (K), завдяки якому проведено оцінку рівномірності повітря у поперечному перерізі колонки. При ідеальному розподілу потоку коефіцієнт рівномірності наближається до одиниці, у протилежному разі віддаляється від одиниці.
5. Встановлено, що в разі відсутності гідравлічного опору на виході з колонки, випадок з двома порожніми патрубками, розподіл повітря за поперечним

перерізом колонки краще розподіляється зі збільшенням відстані від місця вводу повітря до порожніх патрубків.

6. Підтверджено, що в разі наявності гідравлічного опору на виході з колонки, випадок з двома патрубками, які оснащені діафрагмами з вихідним отвором діаметром 11.8 мм, розподіл повітря за поперечним перерізом колонки також краще розподіляється зі збільшенням відстані від місця вводу повітря до порожніх патрубків. Водночас при істотному значенні гідравлічного опору на виході з колонки, коли діафрагми мають невеликий вихідний отвір, коефіцієнт рівномірності ( $K$ ) наближається до одиниці, що вказує на наближення профілю швидкості повітря на виході з колонки до рівності.

7. Доведено, що в разі газових клапанів (короткі патрубки з розміщеними в них короткими дифузорами), встановлених на виході з колонки формується рівномірний профіль швидкості повітря навіть при умові найменшій відстані від місця вводу повітря до газових клапанів, що підтверджується наближенням коефіцієнта рівномірності ( $K$ ) до одиниці. При цьому гідравлічний опір менший в порівнянні з випадком, коли патрубки оснащені діафрагмами, внаслідок перерозподілу повітря між газовими клапанами, які мають змінний повітряний переріз відповідно до патенту № 78789 України.

8. Розроблена конструкція реактора, яка може бути запропонована до впровадження у виробництві метанолу у стадії синтезу газу, завдяки чому може бути знижена собівартість метанолу.

**ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ**

1. Sie S.T. Stud. Surf. Sci. Catal. 1994. No.85. P. 627.
2. Елисеев О.П. Технология «газ в жидкость» // Рос. хим. ж. 2008. Т. LII. No6. С. 53–62.
3. Dry M. E. Appl. Catal. A: General. 1999. No. 189. P. 185.
4. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительная конверсия метана // Успехи химии. 2005. Т. 74. С. 1216–1245.
5. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change // Eds. S. Solomon. D. Qin. M. Manning. e.a. Cambridge. United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press. 2007. 996 p.
6. Арутюнов В.С. Некоторые тенденции энергетики начала XXI века // Рос. хим. ж. 2008. Т. LII. No.6. С. 4–10. Химия 155
7. Шервин М., Франк М. Трехфазная система получения метанола /Американская техника и промышленность. Сборник рекламных материалов. 1978. No 4. 600 С.
8. Системный анализ процессов получения синтетических жидких топлив / С.Я Бродский. [и др.]. М.: Химия, 1994. 272 с.
9. Леонов В.Е., Завельская Л.А., Формалева Е.Л. Поиск новых путей синтеза метанола – жидкофазный синтез: тезисы докл. / Физ.-хим. основы синтеза метанола. Метанол-3. 3 Всес. совещ. М., 1986. С. 26–27.
10. Westerterp K.P., Kuczyrskim. A model for a countercurrent gas-solid-solid trickle flow reactor for equilibrium reactions. The methanol synthesis. // Chemical Eng. Sci. 1987. Vol. 42. No8. P. 1871–1885.
11. Крупник Л.И., Смалый В.Н., Павлова Н.П. Реакторная система метанола с твердым мелкодисперсным теплоносителем: тезисы докл. / Физ.-хим. основы синтеза метанола. Метанол-3. 3 Всес. совещ. М., 1986. С. 29–30.
12. Крупник Л.И., Овсиенко П.В. Газофазные каталитические реак-

торы с твердым мелкодисперсным теплоносителем // Хімічна промисловість України. 2000. №1–2. С. 75–79.

Электронный Интернет-ресурс. Исследование промышленного синтеза метанола и мирового рынка метанола.

[http://bibliofond.ru/download\\_list.aspx?id=521199](http://bibliofond.ru/download_list.aspx?id=521199).

13. Рабочая инструкция № 39-01-р2, аппаратчику синтеза метанола 6, 5, 4 разряда отделения синтеза и перегонки производства метанола.

14. Электронный Интернет-ресурс.

[http://www.newchemistry.ru/letter.php?n\\_id=883](http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=883)

15. Статья Марии Костюковой “Найден катализатор для получения метанола из воздуха” от 22.04.2009г. Источник: Nanonewsnet.ru

16. Статья Сазонова И.В. “Катализаторы синтеза метанола” от 2009г.

17. Graaf G.H., Stamhuis E.J., Beenackersz A.A. Kinetics of low-pressure methanol synthesis // Chemical Engineering Science. 1988. – Vol. 43. – No18. – P. 3185–3195.

18. Klier K., Chatikavanij V. Herman R.G. Catalytic synthesis of methanol from CO/H<sub>2</sub> // J. Catal. – 1982. – Vol. 74. – P. 343–360.

19. Seyfert W., Luft G. Untersuchungen zur Methanolsynthese im Mitteldruckbereich // Chemie-Ingr-Techn. – 1985. – Vol. 57. – P. 482–483.

20. Villa P., Forzatti P., Buzzi-Ferraris G. Synthesis of alcohols from carbon oxides and hydrogen // Ind. Engng Chem. Process Des. Dev. – 1985. – Vol. 22. – P. 12–19.

21. Graaf G.H., Stamhuis E.J., Beenackersz A.A. Kinetics of low-pressure methanol synthesis // Chemical Engineering Science. 1988. – V. 43. – No 12. – P. 3185–3195.

22. Караваев М.М., Мастеров А.П. Производство метанола. – М.:Химия, 1973. – 160 с.

23. Кузнецов В.Д., Шуб В.С., Темкин М.И. Кинетика синтеза метанола и гидролиза метанола на медьсодержащем катализаторе. (1.Экспериментальные результаты) // Кинетика и катализ. – 1984. – Т.

25. – №3. – С. 606–613.

24. Шуб В.С., Кузнецов В.Д., Иванова Р.А., Снаговский Ю.С., Темкин М.И.

Кинетика синтеза метанола на медьсодержащем катализаторе //

Кинетика и катализ. – 1985. – Т. 26. – №2. – С. 349–355.

25. Розовский А.Я., Лин Г.И. Теоретические основы процесса синтеза метанола. – М.:Химия, 1990. – 272 с.

26. Электронный Интернет-ресурс. Технологическая схема установки производства метанола под давлением 5 МПА.

<http://vector-study.ru/library/tehnology/shema/metanol-5mpa.html>

27. Электронный Интернет-ресурс. Синтез метанола.

[http://chemanalytica.com/book/novyy\\_spravochnik\\_khimika\\_i\\_tekhnologa/06\\_syre\\_i\\_produkty\\_promyshlennosti\\_organicheskikh\\_i\\_neorganicheskikh\\_veshchestv\\_chast\\_II/5027](http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/06_syre_i_produkty_promyshlennosti_organicheskikh_i_neorganicheskikh_veshchestv_chast_II/5027).

28. Электронный Интернет-ресурс. Реакторы для синтеза метанола при высоком давлении.

<http://e-him.ru/?page=dynamic&section=49&article=530>

29. Электронный Интернет-ресурс. Реакторы для синтеза метанола при низком давлении.

<http://e-him.ru/?page=dynamic&section=49&article=531>

30. Караваев М.М., Леонов В.Е., Попов И.Г., Шепелев Е.Т. Технология синтетического метанола. – М.:Химия, 1984. – 240 с.

31. Graaf, G.H., Scholtens H., Stamhuis E.J. Intra-particle diffusion limitations in low-pressure methanol synthesis // Chemical Engineering Science. – 1990. – V. 45. – №. 4. – P. 773–783.

32. Фрост А. В., ЖОХ, 1, № 3—4, 367 (1931).

33. Чередниченко В. М., канд. дисс., НИИФХ им. Карпова, 1953.

34. Казарновская Д. Б., канд. дисс., ГИАП, 1960.

35. Справочник азотчика. Т. 1. М., «Химия», 1967.

36. Поспехов Д. А., Хим. пром., № 7, 18 (1945).

37. Thomas W. J., Portalski S., Ind. Eng. Chem., 50, № 6, 967 (1958). I

38. Newton R. H., Dobge B. T., J. Am. Chem. Soc.. 56, 1287 (1934).
39. Казарііовский Я. С., Михайлова С. А., Казарновская Д. Б Хим. пром., № 3, 23 (1964).
40. Голубев И. Ф. Вязкость газов и газовых смесей. М., Физматгиз, 1959.
41. Bulakrishnan S., Krishnau V., Brit. chem. eng., 12, № 10, 1617(1967).
42. Tans A., Petrol. Ref., 39, № 6, 166 (1960).
43. Караваев М. М., Лендер А. А., Краснянская А. Г., Газ. пром. (1973).
44. Бахтюкова Г. Н., Д е м и д о в а Ю. А. и др., ЖПХ, 40, № 3, 610 (1967).
45. Справочник химика 3-е изд. Л.-М., «Химия», 1971.
46. Жанталай В. А., Караваев М. М., ЖПХ (1973).
47. Жанталай В. А., Караваев М. М., Хим. технология, Киев. 1973.
48. Хорсли Л. Таблицы азеотропных смесей. М., Издательство, 1951.
49. Зельвенский Я. Д., Струкина А. В., Газ. пром., № 1, 44 (1960).
50. Чернышев А. К-, Азотн. пром., № 4, 82 (1966).
51. Лендер Ю. В., Черныш А. С., Петрищева Г. С., Хим. пром., № 2. 75 (1969).
9. Леонов В. Е., Караваев М. М., Атрощенко В. И. Респ. межвс действенный тематический научно-технический сборник «Химическая техно логия». Вып. 22. Харьков, 1971. См. с. 68.
52. Розенфельд М. Г., канд. дисс., Киев, 1965.
53. Власенко В. М., Розенфельд М. Г., Русов М. Г., Хим. пром., № 8, 577 (1964).
54. О половников а Н. П., канд. дисс., Ивановский хим.-технологии, ин-т, 196н
13. Сидоров И. П., Лившиц В. Д., Казакова Е. А., авт. свид. СССР 138595, 1962; Билл, изобр. и товарных знаков, № 13, (1964).
55. Пат. ФРГ 1241429 (1967); Хим. пром, за рубежом, № 8, 78 (1968).
56. Г о р о ш к о О. И. и др., ЖФХ, 45, № 1, 198 (1971).
57. Natta G., Catalyst, 3,345 (1955); Natta G., Mazzanti G., P a s guon J., Chim. e. Ind., 37, № 13, 1015 (1955).
58. Pasguon J., Chim. e. Ind. 42, № 4, 352 (1960)
59. Померанцев В. М., М у х л е н о в И. П., Т р а б о р Д. Г., ЖПХ, 36, № I, 754 (1963).

60. Андреевичев П. П., канд. дисс., ГИАП, 1966.
61. Чередниченко В. М., Темкин М. И., ЖФХ, 31, № 5, 1072 (1957).
62. Караваев М. М., Леонов В. Е., Атрощенко В. И., Хим. технология, № 3, 27, (1971); Кинетика и катализ, 12, № 1, 160 (1971).
63. Uchida H, Ogino J., Bull. Chem. soc. Jap.. 32, № 1, 45 (1958).
64. Blasiak E., Kotowski W., Chemia Stosowana, 10, № 1, 35 (1966)
65. Susumu Tsuchiga, Tadao Shi ba, Bull. Chem. soc. Jap., 38, № 10, 1726 (1965).
66. Леонов В. Е., Караваев М. М. и др., Кинетика и катализ, 14, № 6 (1973).
67. Киперман С. Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М., «Наука», 1964.
68. Гернет Д. В. и др., авт. свид. СССР 295557, 1970; Открытия, изобр. Пром, образцы. Товары, знаки, № 8 (1971).
69. Зимаков П. Ж., ЖПХ, 1, № 19, 1072 (1928).
70. Плотников В. А., Иванов К. Н., ЖОХ, 1, № 7, 826 (1931).
71. Поспехов Д. А.. ЖПХ, 10, № 1, 24 (1937).
72. Польск. пат. 34000 (1951).
73. Пат. США 3256208 (1966).
74. Ян. пат. 20474/67 (1967).
75. Пат. ФРГ 1229990 (1966).
76. Пат. ФРГ 1241429 (1963).
78. Есипова Н. И., Козлов Л. И. и др. Бельг, пат. 719214 (1969), Д. W., № 7 (1969).
79. Бондарь П. Г., Лелека Л. Э., Хим. технология, Киев (1973).
80. Левкович М. М. и др., авт. свид. СССР 193475, 1965; Изобр., пром, образцы. Товары, знаки, № 7 (1967).
81. Сушная А. Э. и др., авт. свид. СССР 264355, 1970; Открытия, изобр. Пром, образцы. Товары, знаки, № 9 (1970).
82. Караваев М. М., Попов И. Г. и др., авт. свид. СССР 232958, 1968; Изобр., пром, образцы. Товары, знаки, № 2 (1969).
- II. Караваев М. М., Попов И. Г., Петрищев К. П., Хим. пром., № 11, 829 (1966).



83. Попов И. Г., канд. дисс., ГИАП, 1971.
84. Мальчевский А. И., канд. дисс., Харьков, 1972.
85. Челобова С. П., Аксельрод Т. А., Труды ГИАП, вып. 15, изд ГИАП, 1963.
86. Лейбуш А. Г., Хим. пром., № 3, 213 (1960).
87. Справочник азотчика. Т. 1. М., «Химия», 1967.
88. Румянцев О. В. Оборудование цехов синтеза высокого давления в азотной промышленности. М., «Химия», 1967.
89. Атрощенко В. И., Алексеев А. М. и др. Курс технологии связанного азота. 2-е изд. М., «Химия», 1969.
90. Бласяк Е., Лайднер К. и др. Технология связанного азота. Пер. с польск. Полякова Н. Н. М., Госхимиздат, 1961.
91. Зотова Н. И., Азотн. пром., № 5, 98 (1969).
92. Англ. пат. 836909 (1957).
93. Бондаренко П. П., Зотова Н. И. и др., авт. свид. СССР 231702, 1968; Изобр., пром, образцы. Товары, знаки, № 36 (1968).
94. Караваев М. М., Попов И. Г., Петрищев К. П., Азотн. пром., № 4, 27 (1965).
95. Караваев М. М., Лендер А. А., Попов И. Г., Хим. пром. Украины, № 1, 3 (1968). Иганз С. Н. Технологические процессы и оборудование производств синтез-газа и связанного азота. Харьков, 1960.
96. Харни Б. М., Миллз Дж. Л.— Нефть, газ и нефтехимия за рубежом, 1980, № 2, с. 79—84.
97. Lee W. e. a.— *Petrole et technik*, 1979, № 263, p. 95—104.
98. Deutsch D. /. — *Chem. Eng. (N. Y.)*, 1980, vol. 87, № 7, p. 43—45.
99. *Europ. Chem.*, 1980, № 10, p. 148; 1980, № 14, p. 231.
100. *Chem. Ing. Techn.*, 1980, vol. 52, № 4A, p. 174.
101. Spear Al.— *Process. Eng.*, 1980, № 3, p. 95—97.
102. *Chem. Age*, 1980, vol. 120, № 3, (152), p. 14.
103. *Oil a. Gas J.*, 1980. vol. 78, № 2, p. 95—96.
104. Боресков Г. К-, Ионе К- Г. — В кн.: XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Рефераты докладов и сообщений, № 4, Баку, 1981. М.,

Наука, 1981, с. 193—194.

105. Хаджиев С. Н. и др. — Кинетика и катализ, 1979, т. 20, № 6, с. 1596.

106. Лapidус А. Л. и др. — Нефтехимия, 1981, т. 21, № 1, с. 138—142.

107. Daviduk N. e. a.— In: Proc. 11-th Inter, soc. Energy Convers. Eng. Conf., Newada, 1976, vol. 1, p. 320—324.

108. Hiller H., Garkish O. L. — Hydrocarb. Proc, 1980, vol. 59, № 9, p. 238—242.

109. Пат. 1235881, 1967 г. (ФРГ).

110. Патент UA 78789/ Пристрій для однорідного розподілу газу.

## **ДОДАТКИ**