НЕФТЕХИМИЯ

DOI - 10.32743/UniChem.2021.83.5.11632

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПУТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТАНОЛА

Холикова Севара Джасуровна

канд. техн. наук,
доц. кафедры Органическая химия и технология тяжелого органического синтеза
Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: sevarajasurovna123@mail.ru

Исматуллаев Хикматилло Муратилло угли

магистрант кафедры Органическая химия и технология тяжелого органического синтеза
Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: Hikmat1@list.ru

Исмаилова Лола Анваровна

канд. техн. наук,
доц. кафедры Органическая химия и технология тяжелого органического синтеза
Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

PROSPECTIVE WAYS OF APPLICATION OF METHANOL

Sevara Kholikova

Ph.D., associate Professor of the department
of Organic Chemistry and technology of heavy organic synthesis,
Tashkent chemical-technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent

Hikmatillo Ismatullaev

Master student of Organic Chemistry and technology of heavy organic synthesis,
Tashkent chemical-technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent

Lola Ismailova

Ph.D., associate Professor of the department
of Organic Chemistry and technology of heavy organic synthesis,
Tashkent chemical-technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В статье рассматриваются перспективные пути применения и переработки метанола, создание и разработка технологии производства новых экологически чистых, высокоэффективных октаноповышающих добавок. Рассмотрена технологическая схема производства метилтретбутилового эфира.

ABSTRACT

The article discusses promising ways of using and processing methanol, the creation and development of technology for the production of new environmentally friendly, highly effective octane-increasing additives. A technological scheme for the production of methyl tertiary butyl ether is considered.

Ключевые слова: метанол, октаноповышающие добавки, бензин, метилтретбутилового эфир, технологическая схема, эфиризатор, катализатор.

Keywords: methanol, octane-enhancing additives, gasoline, methyl tertiary butyl ether, technological scheme, ether, catalysis.

Метанол - один из самых значимых продуктов химической промышленности, по объёмам производства которого, лидирующие места занимают Саудовская Аравия, Китай, Тринидаду, Тобаго, Россия и США. Метанол главным образом используется в качестве сырья для получения многих продуктов органического синтеза, в основном формальдегида (более 50%), который служит одним из компонентов производства пластмасс и смол [1]. Около 65% в структуре потребления метанола в мире приходится на химическую промышленность - производство формалина, уксусной кислоты, метилметакрилата, метилмеркаптана, DL- метионина и других органических соединений. В нефтехимической промышленности основные потребители - производства изопрена и метилтретбутилового эфира (МТБЭ) [2]. Также метанол активно используется в газовой промышленности как реагент в борьбе с гидратообразованием и реагент для осушки природного газа. Помимо этого, сегодня обсуждается использование метанола в производстве олефинов (этилена и пропилена) [3-5].

Целью исследования является изыскание перспективных путей применения и переработки метанола, создание и разработка технологии производства новых экологически чистых, высокоэффективных октаноповышающих добавок.

Важнейшей проблемой в настоящее время является поиск альтернативных энергоносителей. Это связано не только с наступающим дефицитом нефтяного сырья, но и с проблемами экологии. Транспорт потребляет около 40% нефти, добываемой в мире [6]. Использование углеводородного топлива в двигателях внутреннего сгорания сопровождается выбросами в атмосферу огромного количества вредных веществ: оксидов азота, монооксида углерода и др. Весьма привлекательной представляется возможность использования в качестве моторного топлива спирты. При этом значительно уменьшаются вредные выбросы. Сама проблема использования спиртов в качестве топлива не нова, и в некоторых европейских странах в 20-30-е годы были изданы законы, предписывающие добавление спирта к бензинам [7-8].

В начале своего развития технология получения ценных углеводородов из синтез-газа рассматривалась как продуктивный метод получения высокооктанового бензина из угля. Фактически, по этой технологии из угля или природного газа можно получить почти все углеводороды, которые могли быть получены из нефтяного сырья. Метанол дегидратируется, образуя равновесную смесь метанола, диметилового эфира (ДМЭ) и воды, которая в зависимости от условий реакции и катализатора может быть направлена или на получение низших олефинов (Methanol To Olefins (MTO process), или на получение жидких углеводородов Methanol To Gasoil (MTG. process),

Хотя сам метанол и является потенциальным моторным топливом или может применяться как добавка к бензинам, однако требуются большие финансовые затраты решения возникающих технических проблем, связанных с применением метанола в качестве моторного топлива.

Энергетический кризис 1973 г. вызвал острую необходимость в разработке новых видов синтетического топлива, в связи с тем были интенсифицированы исследования по переработке метанола в углеводороды.

С этого периода MTG и MTO процессы осуществляются в промышленных масштабах, поскольку для этого появились технологические и экономические предпосылки. Технология фирмы «Mobil» MOGD (метанол-олефины-бензин-дистиллят процесс) [9-10] первоначально была разработана как нефтезаводской процесс, который хорошо может совмещаться с MTO процессом. В MOGD процессе на ZSM- катализаторе происходит олигомеризация низших олефинов, которые поступают в реактор из нефтезаводских потоков, или превращение олефинов, получающихся по MTO процессу, в высокомолекулярные олефины.

Из природного газа паровой конверсией получается синтез-газ, который конвертирует в метанол. Метанол далее направляют по MTG и/или по MTO процессам. Образовавшиеся олефины олигомеризуются с продуктами дегидрогенизации природного газа по MOGD процессу в бензин и дистиллят.

Фирмы «Mobil Research», «Development Corporation», «Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG» и «Udde GmbH» совместно создали в Весселинге (Wesseling, Германия) демонстрационную установку MTGпроцесса с псевдоожиженным слоем катализатора [11], которая с декабря 1982 по конец 1985 работала с производительностью жидкого топлива 15,9 м³/сутки (рис.2). Подробно этот проект описан в работах [12] и [13]. Этот проект частично финансировался Американским и Германским правительствами.

По некоторым физико-химическим свойствам (теплота сгорания, октановое число и др.) метанол приближается к лучшим видам углеводородного топлива, а по такой важнейшей характеристике, как теплота испарения, – даже превосходит их. Однако высокая гидрофильность метанола, токсичность, агрессивность по отношению к некоторым металлам, небольшая теплоемкость сдерживают его применение для двигателей внутреннего сгорания. К тому же использование метанола в качестве чистого топлива требует значительного переоборудования двигателей. Более экономичным путем представляется переработка метанола в бензин. Процесс образования бензина из метанола на катализаторе ZSM-5 протекает через стадию дегидратации метанола в диметиловый эфир, который далее превращается в смесь углеводородов (бензин), состоящую более чем на 50% из ценных высокоразветвленных парафинов. В настоящее время серьезно рассматривается проблема использования метанола в качестве добавки к топливу для энергетических установок. Помимо использования метанола как горючего отметим его применение в качестве сырья для получения высокооктановых добавок к бензину, прежде всего метилтрет-бутилового эфира (МТБЭ), который вытеснил в этом качестве токсичный тетраэтилсвинца. Добавление небольших количеств этого антидетонатора

позволяет использовать бензины без подмешивания к ним такого токсичного вещества, как МТБЭ, промышленное производство, которого в мире быстро растет, получают взаимодействием метанола с изобутиленом в присутствии кислотных катализаторов [10, 14, 15].

Известно, что основная часть добываемой нефти в Узбекистане характеризуется высоким содержанием асфальтенов и смолистых соединений и низким содержанием ароматических углеводородов и углеводородов изостроения. Бензин, получаемый прямой перегонкой смеси нефти и газоконденсата имеет октановое число около 50 ОЧМ (октановое число по моторному методу).

Для того, чтобы привести его в соответствие с требованиями ГОСТа существует два способа: химическая переработка - риформинг, платформинг, деструктивное гидрирование и др., которые требуют огромные капитальные затраты. Второй метод - применение октаноповышающих добавок и присадок. Мощности риформинговых установок ФНПЗ не позволяя получить бензина с октановым числом АИ-80 и выше. Поэтому, в настоящее время, Ферганский нефтеперерабатывающий завод для повышения октанового числа низкооктановых бензинов использует импортные реагенты на сумму около 70 млн. долларов США.

В настоящее время в развитых странах для повышения октанового числа бензина используются алифатические спирты - метанол, этанол, изопропанол; простые эфиры - метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ), амил-трет-бутиловый эфир (АТБЭ), диизопропиловый эфир (ДИПЭ); ароматические амины - монометиланилин (ММА), беззольная высокоэффективная добавка - БВД (70% ММА + 30% метанол), металлоцены - ферроцен, марганецорганические соединения (Hitech-3000), АДА, Феррада и др.

В АО «Навоiazот» функционирует производство метанола из синтез газа мощностью 35 тыс. тонн в год, который не нашел должного применения.

Применению алифатических спиртов, в том числе метанола и простых эфиров, таких как диметилловый, метил-трет-бутиловый, ароматических аминов и металлоценов в качестве октаноповышающих добавок посвящены много работ [2-9]

Однако, использование алифатических полиаминов, сложных эфиров, 1,1,3-триметокси- и 1,1,3-триэтоксипутанов, ацетона, ацетонитрила и ацетатов натрия, калия, магния, марганца; азотнокислотного аммония и другие в качестве октаноповышающих добавок не исследовались.

Технологический процесс производства октаноповышающих добавок (ОПД) на основе метанола разработан Ташкентским Химико-технологическим институтом совместно с ЦЛО АО «Навоiazот», ТАДИ и ФНПЗ. Для отработки процесса на ТХТИ и ЦЛО АО «Навоiazот» смонтированы опытные установки.

Производства состоит из трех технологических линий:

1. Установка производства МТБЭ на основе бутановой фракции.
2. Установка производства 1,1,3 – триэтоксипутана.
3. Установка производства алюмохромового катализатора.

Антидетонационные свойства разработанных октаноповышающих добавок проверены в лабораториях ТАДИ, ФНПЗ и Кучлюкской нефтебазе.

Разработанный метод получения октаноповышающих добавок заключается в получении МТБЭ, 1,1,3-триэтоксипутана и смешении их с ацетоном, метанолом, ацетонитрилом, уротропином и ацетатом марганца.

В процессе получения октаноповышающих добавок газообразные, жидкие и твердые отходы не образуются.

Эфиры по сравнению со спиртами обладают рядом преимуществ. Применение этанола не целесообразно, из-за проблем связанных с превышением давления насыщенных паров, особенно в летний период. Хотя метанол является самым доступным и дешевым среди известных спиртов, он не приемлем из-за соображений экологии и большой растворимости в воде. Преимущество эфиров перед спиртами заключается в том, что последние имеют достаточно высокие октановые числа и низкие давление насыщенных паров, они заменяют эфиры в составе бензинов. Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) наиболее широко применяется на практике. Его добавка к авто бензинам снижает содержание оксида углерода (до 27%) и углеводородов в выхлопных газах автомобилей. Проведенные испытания на Ферганском НПЗ показали, что наиболее эффективной является добавка МТБЭ в количестве около 11%.

В некоторых странах, в связи со случаями загрязнения грунтовых вод с МТБЭ, вследствие не соответствия резервуарного парка подземного хранения бензина развернулась компания по ограничению и даже исключению использованию этого оксигената. Аналитическая компания SRJnHnratinal связывает отмеченные факты с проблемой совершенствования резервуарного парка. В настоящее время в России МТБЭ вырабатывается в количестве 400 тыс. тонн в год.

Хотя МТБЭ является самой эффективной добавкой с хорошими эксплуатационными характеристиками. Потребность Ферганского НПЗ в МТБЭ составляет около 100 тыс. тонн в год. На этом количестве можно получить МТБЭ до 80 тыс. тонн в год. ГАЗ «Узкимёсаноат» готовы наращивать мощности метанола до 100 тыс. тонн в год, при наличии потребителя.

Предлагается технологическая схема производства октаноповышающих добавок дегидрированием н-бутана и изобутана с последующей этерификацией изобутилена с метанолом (рис.1).

Г1 и Г2 - газгольдеры для бутанов и азота; Т3 - ТЕН (теплоэлектрический нагреватель); К4 - компрессор; Р5 - реактор для дегидрирования; Т6 - теплообменник; Е2 - емкость для метанола; Р8 - реактор эферизатор; Б9 - бункер для катализатора; Е10 - емкость для готового продукта.

Рисунок 1. Принципиальная технологическая схема производства метил-трет.бутилового эфира (МТБЭ) на основе бутанов

Смесь н-бутана с изобутаном из газгольдера Г1 с помощью компрессора поз.К4 подаются в нижнюю часть реактора поз.Р5. На межтрубное пространство подаётся горячий азот из поз.Т3. Реактор поз.Р5 представляет собой цилиндрический аппарат типа «труба в трубе». Диаметр трубы 55 мм, длина 5000 мм. Количество труб - 52 штук. Реакцию дегидрирования бутанов проводят при температуре 550 - 570 °С, объемной скорости смеси бутанов 1000-1200 ч⁻¹. Образовавшуюся смесь бутенов и водорода направляют в теплообменник поз.Т6, где она охлаждается до 90-100 °С и далее поступают в нижнюю часть реактора - эферизатора поз.Р8.

Когда в эферизаторе содержание МТБЭ достигает 90% и выше процесс останавливают, катализат сливают в емкость готовой продукции позиции Е10. В этот момент смесь бутенов направляют на реактор

поз. Р11, работающих параллельно с реактором Р8. Каждые два месяца процесс останавливают, систему продувают азотом, затем проводят регенерацию алюмохромового катализатора кислородом воздуха при 600 °С следующим образом. После продувки системы азотом в реактор направляют смесь азота с воздухом при соотношении азот: воздух 8:2. Затем постепенно увеличивают содержание воздуха. В конус регенерации подают в систему чистый воздух. Полноты регенерации контролируют по содержанию углекислого газа в отходящих газах и процесс заканчивают при достижении концентрации 0,4 %.

Закключение. Проведен аналитический обзор возможностей применения метанола в качестве добавки к топливу. Приведена принципиальная технологическая схема производства метил-третбутилового эфира (МТБЭ) на основе бутанов.

Список литературы:

1. Жумёзов Ж.Ж., Холикова С. Дж. Производство метанола из газов термоокислительного пиролиза природного газа. // Материалы Респ. НПК с международным участием ученых на тему “Актуальные проблемы химической технологии” посвященная 85-летию со дня рождения и 65-летию трудовой и научной деятельности доктора химических наук, профессора Махсумова Абдухамида Гафуровича, (Ташкент, 10-11 март 2021 г.). – Ташкент, 2021. – С.214-215.
2. Розовский А.И. Диметиловый эфир и бензин из природного газа. // Рос. хим. ж. – 2003. т. XXVII, № 6. - С. 53-61.
3. Махсумов А.Г., Холикулов Б.Н., Холикова С.Д. Синтез супербиостимулятора на основе производных бис-[(4-бромфенокси)-карбамата], свойства и применение // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. (Российская Федерация, Москва) - 2020. № 10(76). - С. 50-55. URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/10766>. DOI - 10.32743/UniChem.2020.76.10-2.

4. Makhsumov A., Ismailov B., Lutfullayev S., Valeeva N. Synthesis on the Basis of 2,2¹-Dipropargyl Ether of Azobenzene, Structure, Properties and their Application // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology, India-2019. Vol.6, Issue 9. - PP. 10620-10629.
5. Ismailov B.M., Rakhmatullaev A.Kh., Ergashev J.K., Makhsumov A.G. Aminomethylation process of propargyl ethers // International Online Conference "Innovations in the oil and gas industries, modern energy and Challenges" (Tashkent, on May 26, 2020.). - Tashkent, 2020. - PP. 426-427.
6. Tang S., Lin J., Tan K.L. Partial oxidation of methane to syngas over Ni/MgO, Ni/CaO and Ni/CeO₂ // Catalysis Letters. - V. 51.- 2008.- PP 3-4.
7. Semin, G.L., Belyaev V.D., Demin A.K., Sobyanin V.A. Methane conversion- to syngas over Pt-based electrode in a solid oxide fuel cell reactor // Applied Catalysis A: General 181.- 2009 - PP. 131-137.
8. Махсумов А.Г., Исмаилов Б.М. Синтезы на основе 4,4'-дипропаргильового диэфира азобензола, строение и их свойства // Ж. Life Sciences and Agriculture электронный научно-практический журнал ISSN:2181-0761, DOI: 10.24411/2181- 0761/2020-10038. Выпуск: № 2.2-2020.- С. 15-19.
9. Chang C.D., Silvestri A J. // Chemtech. 10 (2007) p. 624
10. Galvita V.V., Belyaev V.D., Demin A.K., Sobyanin V.A. Electrocatalytic conversion of methane to syngas over Ni electrode in a solid oxide electrolyte cell // Applied Catalysis A: General 165. – 2007. - PP.301-308.
11. Meisel S.L. // Chemtech. 1 (2002). - P. 32
12. French J. Keli. Methanol-to-hydrocarbons: process technology. // Microporous and Mesoporous Materials 29 (2009). - P. 49-66.
13. Gierlich H.H., Keim K.H., Thiagarajan N., Nitschke E., Daviduk N. / Paper presented at the 2nd EPRI Conference Synthetic Fuels - Status and Directions, San Francisco, CA, 2005. – P. 39.
14. Yang M., Papp H., CO₂ reforming of methane to syngas over highly active and stable Pt/MgO catalysts // Proceedings of the 8th International Conference on Carbon Dioxide Utilization. 30 June 2006.V. 115. - PP. 199-240.
15. Grimmer H.R., Thiagarajan N., Nitschke E., Bibby D.M., Chang C.D., Howe R.W., Yurchak S. (Eds.) Methane Conversion, Studies in Surface // Science and Catalysis, vol. 36, Elsevier, Amsterdam, 2008. - P. 273.