

Н. Ф. Тимербаев, Р. Г. Сафин, Т. Х. Галеев

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНОЛА ИЗ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ

Ключевые слова: метанол, отходы деревообработки, синтез-газ, газификация, биотопливо, пиролиз.

В статье рассмотрен процесс получения метанола методом паровой газификации. Приведена статистика спроса метанола на мировом рынке. Приведен материальный баланс производства метанола. Дана структурная схема и описание разработанного процесса.

Keywords: methanol, woodworking waste, synthesis gas, gasification, biofuel, pyrolysis.

In article process of receiving methanol by a gasification method is steam gasification. The statistics of demand of motor fuel on the world market is given. Is a material balance for methanol production. The block diagram and the description of the developed process is given.

Утилизация древесных отходов всегда была большой проблемой руководителей лесозаготовительных и перерабатывающих предприятий. В настоящее время известно множество способов утилизации древесных отходов. Наиболее простым способом утилизации древесных отходов является их термическая переработка путем прямого сжигания с целью получения того или иного продукта. Более сложными, но более эффективными, являются методы конверсии древесных отходов, т.е. разложение древесины под действием высокой температуры в зависимости от температурного предела нагрева, условий подвода тепла и вида применяемого теплоносителя.

На кафедре ПДМ КНИТУ, был разработан технологический процесс [1] комплексной энерготехнологической переработки древесных отходов в метанол. Несмотря на то, что доля метанола, используемого в топливно-энергетических целях еще невелика, его применение стало весьма перспективным. Это обусловлено возможностью получения метанола из любого углеродсодержащего сырья и его неограниченными запасами, что позволяет использовать метанол в качестве полупродукта в производстве синтетического моторного топлива. Мировой спрос на метанол составляет около 35 млн тонн ежегодно. По прогнозам, к 2015 г. спрос на метанол в мире возрастет с 35 до 45,5 млн тонн. Крупнейшим импортером метанола являются США, которые потребляют до 30% мирового экспорта продукта.

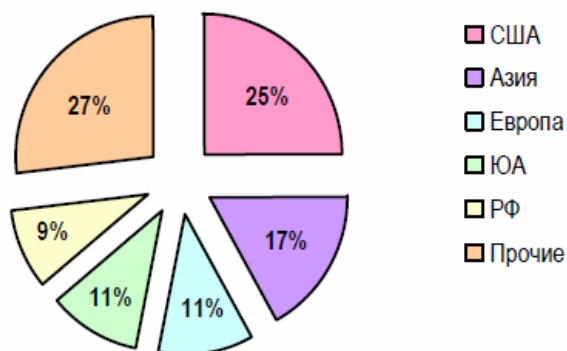


Рис. 1 - Крупнейшие регионы, потребляющие метанол

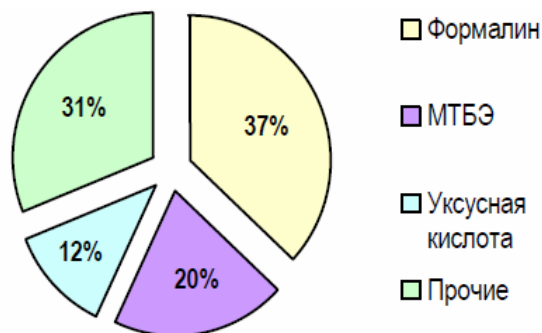


Рис. 2 - Производства, потребляющие метанол

США являются также крупнейшим производителем метанола (25% мирового ПРОИЗВОДСТВА) (рис.1). Основными потребителями метанола (рис.2) выступают производители формалина, метил-трэт-бутиловый эфир(МТБЭ) и уксусной кислоты, на долю которых приходится до 70% мирового потребления.

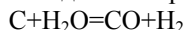
Ниже указаны новые сферы потребления [2] метилового спирта, которые в настоящий момент находятся на стадиях разработки технологии, либо внедрения в промышленную практику:

- 1) получение уксусного ангидрида карбонилированием метилацетата, произведенного из метанола;
- 2) синтез метилформиата дегидрированием CH_3OH ;
- 3) получение фторзамещенных метанов;
- 4) синтез акрилонитрила из метанола и ацетонитрила в присутствии кислорода;
- 5) синтез метакрилонитрила из метанола, изобутилена, аммиака и кислорода;
- 6) получение винил- и этилзамещенных ароматических соединений путем конденсации метилпроизводных ароматических углеводородов с метанолом на цеолитах.

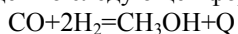
Важным продуктом при создании метанола является синтез-газ, широко применяемый в химической промышленности. Одним из способов его получения является паровая газификация древесных отходов[3].

Процесс осуществляется по следующему циклу:
 Древесные отходы → пиролиз → газификация → синтез-газ → метанол

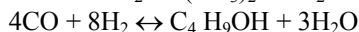
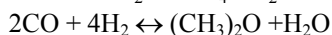
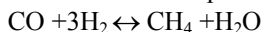
Технологический способ проходит по реакции конверсии углерода с водяным паром:



реакция идет с поглощением тепла. Продуктом реакции является синтез-газ. При наличии этих двух компонентов можно напрямую синтезировать метанол. Реакция идет по следующей формуле:



Одновременно протекают побочные реакции:



Материальный баланс химико-технологической системы производства метанола на 1500т метанола приведен в таблице 1.

Таблица 1 - Материальный баланс химико-технологической системы производства метанола на 1500т метанола

Приход	масса	%масс.	Расход	масса	%масс.
CO	1491,4	0,792	CH ₃ OH (сырец)	1500	
H ₂	266,3	0,142	(CH ₃) ₂ O	32,347	0,017
CH ₄ (инерт)	124,3	0,066	C ₄ H ₉ OH	17,344	0,009
			H ₂ O	25,31	0,014
			CH ₃ OH (чист.)	1425	0,759
			Отдув. газы	377,15	0,201
Всего	1882,1		Всего	1877,1	
			Невязка	4,949	

Основным аппаратом в синтезе метанола служит реактор — контактный аппарат, конструкция которого зависит, главным образом, от способа отвода тепла и принципа осуществления процесса синтеза. В современных технологических схемах используются реакторы трех типов:

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

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

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

Сложность технологии [4] в том, что конечный продукт получается лишь при высоком давлении и высокой температуре ($P > 20$ атм., $T = 350$ градусов), но при наличии катализатора и низком давлении этот процесс смещается вправо. Этим и объясняется сложное технологическое оборудование, высокие капитальные затраты и многостадийность производственного процесса. Полученный метанол выводится из реакции охлаждением до конденсации, а не сконденсировавшие газы идут в рецикл.

Температура процесса зависит, главным образом, от активности применяемого катализатора и варьируется в пределах от 250 до 420°C.

Ниже представлена схема разработанного

процесса.

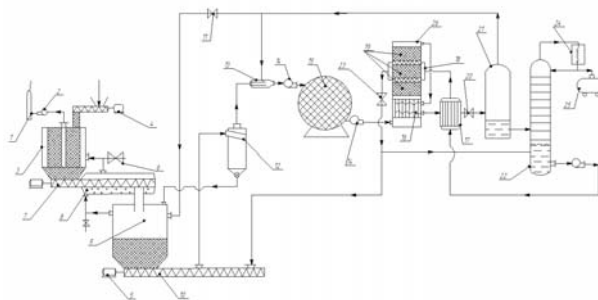


Рис. 3 - Схема установки по получению метанола из древесных отходов

Процесс получения метанола осуществляют контактированием питающего потока, с катализатором синтеза метанола; полученный технологический поток затем охлаждают, конденсируют и сепарируют на газовую фазу и жидкую фазу. В качестве питающего потока используют синтез газ, полученный паровой газификацией древесного угля, путем пиролиза предварительно высушенных древесных отходов. Перед контактированием питающего потока с катализатором, содержащим в мольном соотношении: CuO: ZnO: Cr₂O₃: MnO: MgO: Al₂O₃: BaO, равном 1: 0,3: (0,15-0,2): (0,05-0,1): (0,05-0,1): (0,25-0,3): 0,05, соответственно, осуществляют его компримирование до давления 3,5÷4,5 МПа. Затем питающий поток после компримирования направляют в реактор, где поддерживают температуру 250-300°C за счет испарения оборотной воды, выделяемой из сырого метанола. Пар от оборотной воды из реактора направляют на газификацию древесного угля, охлаждение технологического потока осуществляют кондуктивно от питающего потока, а конденсацию проводят дросселированием. После сепарации газовую фазу делят на два потока, при этом один поток направляют на сжигание в пиролизную камеру, а второй поток направляют на эжектирование в соотношении газового потока к питающему потоку, равном 10:1, соответственно.

Применение газификации древесины в энергетических целях позволяет решить несколько задач, главными из которых являются:

- получение экологически чистого энергетического метанола, сжигание которого практически исключает загрязнение атмосферы вредными выбросами;
- отсутствие необходимости в очистке дымовых газов перед их выбросами в атмосферу;
- получение водорода, метанола и других продуктов для химической промышленности;
- обеспечение, в определенной степени, топливно-энергетической независимости малых предприятий.

Решение технической задачи позволяет получать метанол в процессе безотходного экологически чистого производства без использования дополнительной энергетических ресурсов. Это обуславливается тем, что спрос метанола на мировом рынке очень велик. Тем самым выше перечисленные факторы обуславливают

актуальность данной разработанной технологии.

Исследование по данной работе выполнены в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям научно-технического комплекса России на 2007-2013 годы по теме: «Создание технологии и опытной установки комплексной переработки древесных отходов лесной промышленности с получением теплоизоляционного материала», при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

Литература

1. Сафин Р.Р. Сафин Р.Г. Перспективы развития лесопромышленного комплекса Республики Татарстан на базе научных разработок кафедр лесотехнического профиля КНИТУ / Р.Г. Сафин, Р.Р. Сафин // Деревообрабатывающая промышленность. – 2012. – №3. – С. 22-27.
2. Лесная биоэнергетика; под ред. Ю.П. Семенова. –М.; ГОУ ВПО МГУЛ, 2008. -348 с.
3. Тимербаев, Н.Ф. Исследование зависимости теплотворной способности ТБО от их морфологического состава / Н.Ф. Тимрбаев, И.А. Кузьмин, А.Р. Садрутдинов / / Известия высших учебных заведений «Химия и химическая технология».- 2008 г. - Том 51. – Вып. 10. – С. 79-82.
4. Сафин Р.Г. Разработка технологии получения моторного топлива из отходов деревообработки/ Р.Г. Сафин, Н.Ф.Тимербаев, З.Г.Саттарова, Т.Х.Галеев// Вестник Казанского технологического университета. 2012. – №11. С. 205-207.
5. Сафин Р.Г. Газификация влажных древесных отходов/ Р.Г. Сафин, Н.Ф. Тимербаев, А.Р. Хитсамеева, Д.А. Ахметова// Вестник Казанского технологического университета. 2012. - №17. С. 195-199.

© **Н. Ф. Тимербаев** - д-р техн. наук, проф. каф. переработки древесных материалов КНИТУ, tnaill@rambler.ru; **Р. Г. Сафин** - д-р техн. наук, проф., зав. каф. переработки древесных материалов КНИТУ, safin_rg@kstu.ru; **Т. Х. Галеев** – асп. той же кафедры, aksissound@gmail.com.