

УДК 661.721.4

SLURRY-ТЕХНОЛОГИЯ В СИНТЕЗЕ МЕТАНОЛА (ОБЗОР)

© 2016 г. С. Н. Хаджиев, Н. В. Колесниченко, Н. Н. Ежова

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: nvk@ips.ac.ru; nnejova@mail.ru

Поступила в редакцию 02.03.2015 г.

В обзоре обобщены литературные и патентные данные по синтезу метанола в slurry-реакторах с использованием тонкодисперсных гетерогенных катализаторов, суспендированных в жидкостях. Рассмотрены варианты получения метилового спирта в инертных жидких средах и с использованием активной жидкой фазы. Обсуждаются преимущества slurry-технологии над традиционным газофазным методом производства метанола.

Ключевые слова: синтез метанола, slurry-реактор, slurry-технология, суспендированный гетерогенный катализатор, инертная дисперсионная среда, активная дисперсионная среда.

DOI: 10.7868/S0028242116020076

ВВЕДЕНИЕ

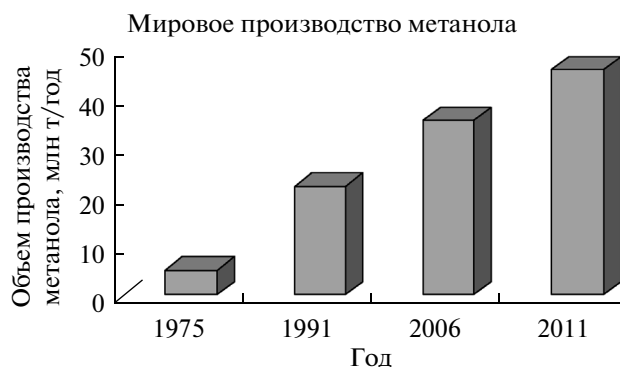
Эффективное использование углеродсодержащих ресурсов и их глубокая переработка в продукты с повышенной потребительской стоимостью являются характерными чертами экономики развитых стран в XXI в. Наиболее интенсивно развиваются направления получения химических веществ и топливных продуктов из углеродсодержащего сырья через синтез-газ (смесь оксидов углерода и водорода). Сегодня синтез-газ производят, преимущественно, из природного газа и угля, но газовая смесь $H_2/CO/CO_2$ может быть получена практически из любого углеродсодержащего сырья, и поэтому производства, реализуемые через такой унифицированный промежуточный продукт, являются очень гибкими, способными, в зависимости от конъюнктуры на сырьевом рынке, переходить на тот или иной сырьевой ресурс.

Одним из крупнотоннажных продуктов, производимым через синтез-газ, является метанол, широко востребованный на рынке химической продукции. Его мировое потребление составляет 45.5 млн. т/год [1]. Около 35% выпускаемого метанола перерабатывается в формальдегид и, через него, в формальдегидсодержащие смолы и изопреновый каучук. Остальные объемы идут на производство топливных присадок (МТБЭ, ММА), уксусной кислоты, метил- и винилацетата, метилметакрилата, метиламинов, кремнийорганических и других соединений [1].

Мировой рынок метанола постоянно растет (рисунок), и расширяется ассортимент производимой из него продукции. Недавно за рубежом внедрены в промышленность процессы переработки метилового спирта в пропилен (Lurgi-про-

цесс) [2–6], смесь этилена и пропилена (UOP-процесс) [7] и в бензин (процесс Mobil Oil Corporation) [4, 8, 9]. Отрабатываются технологии применения метанола в водородной энергетике [10]. В последние годы важное место на химическом и топливном рынке начинает занимать также новый продукт переработки метанола или непосредственно синтез-газа – диметиловый эфир (ДМЭ), спрос на который стремительно увеличивается. Так, если масштабы мирового производства этого вещества в конце прошлого века составляли всего 100–150 тыс. т/год [11], то к 2020 г., согласно прогнозам, потребность в диметиловом эфире только в Южной Корее может превысить 6.5 млн т [12].

В 1960–1980-ые гг. для получения метанола были запатентованы многочисленные гетерогенные катализаторы разного состава – на основе оксидов цинка, хрома, меди, алюминия и др. [13–39]. Среди



Рост мирового производства метанола в период с 1975 г. по 2011 г. [1, 2, 10].

них есть высокоселективные, но малоактивные системы на основе оксида тория [36], железосодержащий контакт с высокой теплопроводностью [23], а также высокотемпературные палладий- и родийсодержащие системы [35, 37]. Но только медьсодержащие контакты оказались достаточно активными в относительно мягких условиях (при температурах 220–270°C и давлении 5 МПа) [14–33, 38, 39]. В промышленности, в основном, применяют системы CuO–ZnO [15], CuO–ZnO–Cr₂O₃ [27–32], CuO–ZnO–Al₂O₃ [16–22, 38, 39]. Эти гетерогенные катализаторы чувствительны к высокой температуре, и при их использовании необходимо “гасить” тепловой эффект каталитического синтеза.

С 1970-х гг. на большинстве заводов по производству метанола (зарубежные компании Lurgi, Imperial Chemical Industries (ICI), Linde и др.) реализован фактически один и тот же газофазный химический процесс. Очищенный синтез-газ (с мольным соотношением H₂/CO = 5–8) пропускают через реактор с неподвижным слоем катализатора CuO–ZnO–Al₂O₃ под давлением 5–10 МПа при температуре 225–300°C. Распространены два варианта реакторов – 1) адиабатический реактор с подачей холодного синтез-газа на каталитический слой (система ICI) и 2) мультитрубчатый реактор с наружной системой теплообмена (система Lurgi). В каждом случае предусмотрен отвод реакционного тепла от поверхности катализатора, но схемы теплообмена недостаточно эффективны, и полностью избежать скачка температуры не удается. Чтобы не допустить перегрева катализатора, синтез метанола ведут при низких конверсиях CO (~10% за проход), с большим числом рециклов синтез-газа, при низкой концентрации метилового спирта в реакционном газе (~6 об. %).

Приведенные варианты гетерогенно-каталитических газофазных технологий синтеза метанола не отличаются высоким КПД [1]. Как следует из рассмотренных выше данных, это обусловлено высоким тепловым эффектом процесса переработки синтез-газа в метанол, что создает сложности при технологическом оформлении, снижает достигаемые показатели, а также является причиной быстрой дезактивации катализатора.

Решением проблемы может стать замена традиционных технологий газ-твердофазный катализатор на технологии, специально разработанные для эффективного проведения высокоэкзотермических гетерогенно-каталитических реакций. Среди них хорошо известны технологии, основанные на проведении реакций в трехфазной системе (газ-жидкость-твердый катализатор) [40–47], и в последние годы они интенсивно развиваются для синтеза метанола и ДМЭ. Причем наиболее перспективными считаются технологии, в которых

применяются тонкодисперсные (ультрадисперсные или наноразмерные) частицы твердого катализатора, взвешенные в жидкой фазе. Реакторам, в которых реализована технология в трехфазной системе с тонкодисперсным катализатором, диспергированным в жидкой фазе, дано условное наименование slurry-реактора и соответственно slurry-технология. В [48] предложено в пределах slurry-технологии наряду со slurry-реакторами ввести для реакторов с наноразмерными частицами твердого катализатора наименование blacking-реактора, чтобы подчеркнуть принципиальное отличие гидродинамики реакторов с наноразмерными частицами твердого контакта. Однако этот тип реактора находится только в начальной стадии исследования, и ниже будут рассмотрены данные по slurry-технологии без подразделения на применение slurry-реактора или blacking-реактора.

В зависимости от характера диспергирования газа и суспендирования частиц твердого катализатора в жидкой среде, используемые в slurry-технологии реакторы подразделяются на STSR (stirred tank slurry reactor) [40, 49, 50] и SBCR (slurry bubble column reactor)-реактора [40, 41, 51–53]. Реактор типа STSR представляет собой аппарат с механической мешалкой, в котором суспендирование частиц твердого катализатора и диспергирование газа в жидкой среде осуществляются за счет механического перемешивания. В крупнотоннажных процессах преимущественно используют SBCR-реактор – “пузырьковую колонну”, в которой тонкодисперсные частицы катализатора находятся в жидкости во взвешенном состоянии благодаря поднимающемуся газу, равномерно диспергированному внизу колонны – при прохождении из инжектора через газораспределительную решетку. Иногда для интенсификации диспергирования газа и поддержания каталитической суспензии дополнительно применяют механический смеситель [40, 51]. В таких реакторах время контакта реакционного газа с каталитической суспензией больше, чем в STSR-аппаратах, и, соответственно, их производительность выше [40].

В настоящее время slurry-технология с успехом применяется в ряде химических, нефтехимических, биохимических и экологических каталитических процессах. Среди них – гидрирование [42, 54] и дегидрирование [55], окисление [43, 56–58], гидроформилирование [59], хлорирование [52], полимеризация [60–64], алкилирование [65, 66], ферментация [67], а также гидрокрекинг нефти [44, 48, 68–70] и десульфуризация дизельного топлива [71]. Slurry-технологии также применяют в ряде некаталитических производств: при газификации угля [72], в горнодобывающей промышленности при извлечении пород и редкоземельных элементов, в процессах очистки сточных вод, а также в пищевой, фармацевтической и целлюлозно-бумажной промышленности [73]. На-

метилась тенденция по замене традиционных мультитрубчатых аппаратов (с неподвижным слоем катализатора) на slurry-реактор в производствах по методу Фишера-Тропша – с получением синтетического дизельного топлива [40, 41, 74–76], олефинов [77], высших спиртов [45, 46].

В последние десятилетия рядом зарубежных фирм интенсивно изучается применение slurry-технологии для производства метанола из синтез-газа с целью замены традиционных газофазных гетерогенно-каталитических технологий. Разрабатываются варианты slurry-технологии для получения метанола из синтез-газа с использованием инертной жидкой фазы и применением жидкости, принимающей активное участие в реакционном процессе.

SLURRY-ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА С ИНЕРТНОЙ ЖИДКОЙ ФАЗОЙ

Первый вариант slurry-технологии синтеза метанола был разработан Институтом исследований по электроэнергетике США (“Electric Power Research Institute”) совместно с фирмой “Chemical Systems” в 1975–1978 гг. [78–80] и в дальнейшем развит фирмой “Air Products and Chemicals” [81–83]. Этот процесс, в основе которого лежит slurry-технология с использованием инертной жидкой фазы, известен под торговой маркой “LPМЕОН”. Запатентовано несколько его различных модификаций [84–92].

Наиболее интенсивно “LPМЕОН” – процесс разрабатывался в период 1982–2003 гг. при поддержке Министерства энергетики США [81, 93]. В результате исследований, выполненных несколькими компаниями, научными центрами и институтами, были выявлены основные закономерности синтеза метанола в трехфазной slurry-системе, началось промышленное внедрение “LPМЕОН”-процесса.

Основным отличительным признаком slurry-технологии в целом и, в частности, синтеза метанола, является применение катализатора в форме суспензии (slurry). Для ее приготовления обычно используют известные гетерогенные катализаторы синтеза метилового спирта, которые диспергируют в инертной жидкой среде. Концентрация гетерогенного катализатора составляет 10–30 мас. %. Свойства каталитической суспензии зависят от целого ряда факторов:

- от состава твердой каталитической фазы и методики ее приготовления;
- от дисперсности частиц катализатора и равномерности их распределения в жидкой среде;
- от методики активации каталитической суспензии;
- от выбора жидкой среды.

В “LPМЕОН”-процессе исследованы системы на основе ZnO–Cr₂O₃ [13, 84, 94], CuO–ZnO [69, 85], CuO–ZnO–Cr₂O₃ [87], но перспективными признаны композиции на основе CuO–ZnO–Al₂O₃ [86, 90, 95–98]. Используют медь–цинк–алюминиевые катализаторы с разным соотношением компонентов. Чаще всего применяют систему, содержащую 60% Cu, 30% Zn, 10% Al (атомарные пропорции), которая считается оптимальной для традиционного газофазного синтеза метилового спирта [38]. Однако, согласно данным публикации [99], оптимальные пропорции каталитических компонентов зависят от состава синтез-газа.

В ряде работ [20, 22, 98–104] для приготовления каталитических суспензий берут готовые промышленные катализаторы, выпускаемые различными зарубежными компаниями (BASF, ICI, United Catalysts, Haldor Topsøe и др.). Среди них – трехкомпонентные системы CuO–ZnO–Al₂O₃ (ICI, BASF S3-85, BASF S3-86, BT-d, C302) [16–21] и четырехкомпонентные гетерогенные контакты – CuO–ZnO–Al₂O₃/SiO₂ (EPJ-25, United Catalysts) [22] или CuO–ZnO–Al₂O₃/графит (МК-101, Haldor Topsøe) [38].

В некоторых случаях [95, 105–114] синтезируют Cu–Zn–Al-системы самостоятельно-соосаждением основных солей меди и цинка в присутствии оксида алюминия или основного соединения алюминия. Соли выделяют, добавляя карбонат натрия к водному раствору смеси нитратов, при температурах 85–90°C. Выпавший осадок отфильтровывают, тщательно промывают, сушат при 50–110°C и затем прокаливают при 350°C. Эта типичная процедура приготовления катализатора описана в [105]. Предлагается также получать катализатор через две стадии – сначала осаждать алюминат цинка, а затем на него наносить медь [115]. В slurry-технологии синтеза метанола можно использовать и механическую смесь солей меди, цинка и алюминия, но она менее активна, чем “соосажденный” катализатор [116].

Но наиболее активные системы для slurry-процесса получают при осаждении компонентов катализатора с помощью восстанавливающего агента (NaBH₄, KBH₄, LiAlH₄) [117, 118]. Водный раствор восстановителя добавляют к водному раствору солей меди и цинка, в котором медь и цинк находятся в соотношении Cu : Zn = 7 : 3 (атом.). Выпавший осадок промывают водой и ацетоном, затем сушат под вакуумом. Приготовленный катализатор содержит: 7.9 мас. % Cu; 81.8 мас. % Zn; 6.7 мас. % Al.

В 2001–2003 гг. в литературе появилось несколько сообщений об эффективности модифицирования медьсодержащих катализаторов оксидом циркония [21, 34, 119]. Было установлено, что гетерогенный контакт Cu/ZrO₂ ведет синтез мета-

нола из газовых смесей CO_2/H_2 и CO/H_2 при значительно более низком давлении (0.65 МПа), чем традиционные катализаторы (4–6 МПа) [34]. Впоследствии [119] было показано, что промотирование цирконием медьсодержащих катализаторов типа CuV повышает их дисперсность и позитивным образом влияет на активность и стабильность в жидкофазном синтезе метилового спирта из CO_2/H_2 .

В исследовании [21] осуществлено модифицирование оксидом циркония катализатора “LPMEOH”-процесса ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$), катализатор, маркированный LP201, содержал Cu/Zn/Al/Zr в соотношении 5/4/0.8/0.2 и был приготовлен традиционным способом (соосаждением металлов из водных растворов их солей). Дисперсность составляла 80–120 мкм. Его диспергировали в парафине (с температурой кипения выше 300°C) и активировали азото-водородной смесью (3.4% H_2) при 240°C под давлением 0.8 МПа, после чего испытали в синтезе метилового спирта. Новый каталитический контакт LP201 оказался значительно активнее коммерческой системы $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (C302)¹, причем эффективно вел реакцию при более низком давлении (4 МПа), чем традиционный катализатор “LPMEOH”-процесса (6 МПа).

Оптимальные для нового катализатора температура и давление находились в пределах $240\text{--}250^\circ\text{C}$ и 3–4 МПа. В присутствии Zr-содержащей системы (LP201) конверсия CO (за один проход) превысила 35–40% и была близка к равновесному уровню. Весьма важно то, что в жидкой среде (в трехфазной системе) катализатор был стабилен (через 1000 часов работы в slurry-реакторе его характеристики почти не менялись); а вот при газофазном режиме он быстро дезактивировался [21].

Однако эти новые катализаторы, также как и традиционный гетерогенный контакт $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, имеют общий недостаток – они активны при довольно высоких температурах ($220\text{--}250^\circ\text{C}$), что ограничивает максимальную конверсию CO (за один проход) на уровне 40–50% (соответственно термодинамике синтеза метанола). Это обуславливает непрерывные и интенсивные исследования по повышению активности и стабильности каталитических суспензий в slurry-технологии синтеза метанола.

Проводятся исследования как по модифицированию порошкообразного Cu–Zn–Al-содержащего катализатора другими металлами (Zr, Th и др.) [22, 35], так и по разработке новых методик приготовления каталитических суспензий, в том числе методами in-situ [120, 121]. Наиболее интересные результаты получены с привлечением современных методов нанохимии [121–127].

В последние годы предпочитают применять тонкодисперсные суспензии (с размером каталитических частиц 1–10 мкм), диспергируя в минеральном масле катализатор в порошковой форме [82, 83, 106, 108, 128–137]. Недавно появились методы in-situ приготовления тонкодисперсных суспензий в жидкой фазе [120].

В публикациях [121–127] приведены данные о разработке методик приготовления медьсодержащих коллоидных систем (с дисперсностью Cu на уровне 1–15 нм), проявивших высокую активность в slurry-технологии синтеза метанола [121–127]. Методики различаются способами получения коллоидных катализаторов и приемами стабилизации наночастиц меди (табл. 1). В основном, применяют два метода. В одном из них проводят пиролиз органометаллических предшественников в инертной атмосфере и, затем, диспергируют полученные коллоиды в реакционной среде (в сквалане) [121–125]. А во втором готовят коллоидную систему in-situ, а именно: диспергируют стеараты меди и цинка в сквалане (непосредственно в реакторе синтеза метанола) и обрабатывают полученную суспензию в атмосфере водорода при повышенной температуре [121, 126, 127]. В коллоидных системах, полученных пиролизом органометаллических соединений, наночастицы меди стабилизирует оксид цинка (в кислород-дефицитной форме). А в случае стеаратов имеет место дополнительная стабилизация – благодаря образованию органической оболочки (стеарата).

Все коллоидные системы, содержащие наночастицы меди (1–15 нм), более активны в “LPMEOH”-процессе, чем традиционный тонкодисперсный катализатор $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ (<60 нм). Вместе с тем, медьсодержащие коллоиды, стабилизированные триалкилалюминием, и коллоидные системы Cu/ZnO_{1-x} очень чувствительны к воздуху и воде, что затрудняет их синтез и применение в качестве катализаторов. Напротив, Cu–Zn-стеаратные коллоидные системы стабильны на воздухе, метод их приготовления очень прост, и, к тому же, они активнее, чем система Cu/ZnO_{1-x} . Начальная активность у Cu–Zn-стеаратных коллоидных систем в 8–9 раз выше, чем у традиционного катализатора “LPMEOH”-процесса ($\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$). Однако они очень быстро дезактивируются: за сутки их производительность падает на 70%. Стабильность “стеаратных” коллоидных катализаторов значительно повышается при включении в их состав стеарата алюминия. Стеарат алюминия служит дополнительным стабилизатором наночастиц меди, и в его присутствии скорость дезактивационных процессов уменьшается до 4% в сут, что даже меньше, чем у промышленного катализатора $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ (в исследованных условиях – 12%/сут.).

¹ Катализатор производится в Китае.

Таблица 1. Методы приготовления и морфология Cu–Zn-коллоидных систем [121]

Коллоидная система	Предшественники	Метод приготовления	Способ стабилизации	Морфология коллоидной системы
Cu/ZnO _{1-x}	Cu{OCH(CH ₃)CH ₂ NMe ₂ } ₂ , ZnEt ₂	Пиролиз	Кислород-дефицитная фаза ZnO	Сферические частицы размером 1–4 нм. Медь частично декорирована фазой ZnO _{1-x}
Cu/ZnO _{1-x} /Al ₂ O ₃	Cu{OCH(CH ₃)CH ₂ NMe ₂ } ₂ , ZnEt ₂ , триметиламин	Пиролиз	Кислород-дефицитная фаза ZnO + Al ₂ O ₃	Сферические частицы размером 3–15 нм. Медь частично декорирована фазой ZnO _{1-x} и покрыта фазой оксида алюминия
Cu-Zn-стеарат	Стеараты меди и цинка	Восстановление водородом	Органическая оболочка	Триангулярные частицы ZnO (11–16 нм) связаны со сферическими частицами меди (5–8 нм), частично покрыты фазой ZnO _x
Cu–Zn–Al-стеарат	Стеараты меди, цинка и алюминия	Восстановление водородом	Стеарат алюминия + органическая оболочка	Агломераты триангулярных частиц ZnO (11–16 нм), связаны со сферическими частицами меди (5–8 нм), частично покрыты фазой ZnO _x

В совокупности, из приведенных в литературе и патентах данных следует, что для “LPМЕОН”-процесса, являющимся первым промышленно освоенным процессом синтеза метанола по slurry-технологии, разработаны два очень активных и стабильных катализатора – цирконийсодержащий порошковый катализатор и коллоидная система Cu–Zn–Al-стеарат, и производство первого из них освоено в промышленности.

Важным параметром каталитической суспензии является дисперсность катализатора (размер его частиц). При уменьшении размера каталитических частиц увеличивается площадь активной поверхности катализатора, и снижается сопротивление массопереносу, а, кроме того, повышается устойчивость суспензии. В статьях [95, 128] отмечено, чем меньше размер каталитических частиц, тем выше производительность по метанолу и тем стабильнее протекает процесс.

Согласно данным публикации [87], при использовании грубодисперсной суспензии CuO–ZnO–Cr₂O₃ в алкилнафталине (с размером частиц катализатора 2380 мкм) реакция синтеза метанола далека от равновесия. А при уменьшении размера частиц катализатора до 37–74 мкм конверсия СО (за проход) увеличивается в 1.5–2 раза, и ее величина становится сопоставимой с равновесным показателем.

Для перевода оксидного катализатора CuO–ZnO–Al₂O₃ (или другого медьсодержащего гетерогенного контакта) в активную форму его обрабатывают восстановителем. Метод *in-situ* активации каталитической суспензии (непосредственно

в slurry-реакторе) разработан и запатентован компанией “Air Products and Chemicals” [82, 83, 86, 90]. Для восстановления суспендированного катализатора его обрабатывают либо водородом, разбавленным молекулярным азотом до 3 мол. % H₂, либо СО-обогащенным синтез-газом в смеси с азотом (3.5 мол. % СО). Температуру суспензии постепенно поднимают от 100°С до 340°С.

В работе [138] сообщается об исследовании *in-situ* активации каталитической суспензии H₂/N₂-газовой смесью при ступенчатом подъеме температуры от 122°С до 210°С. Авторами найдено, что оптимальное содержание водорода составляет ~5 мол. %. До восстановления медь находится в форме CuO, а после обработки водородсодержащим газом – это Cu и Cu₂O.

При формировании каталитической суспензии выбор жидкой дисперсионной среды не менее важен, чем выбор катализатора. От физических характеристик жидкости зависят массоперенос и теплообмен. Жидкость оказывает влияние на скорость реакции, на стабильность каталитической системы и даже на энергию активации [93]. Так, авторы [20], исследовавшие кинетические закономерности синтеза метанола в присутствии Cu–Zn–Al-катализатора (марки ВТ-d), суспендированного в разных парафиновых средах, установили, что энергия активации реакции в парафине марки Vestowax SH-105 составляет 62.9 кДж/моль, а в парафине марки ВМТ-15, при тех же реакционных условиях, ее величина значительно выше – 79.1 кДж/моль.

Требования к физико-химическим характеристикам дисперсионной жидкости сформулированы разработчиками “LPMEON”-процесса еще в первых патентах [84, 85] и включают следующие позиции. Дисперсионная среда должна:

- иметь высокую теплоемкость;
- быть термостабильной;
- иметь температуру кипения, превышающую температуру синтеза метанола;
- хорошо растворять реагенты (не менее 1×10^{-4} г-моль синтез-газа/мл);
- быть химически инертной и не растворять катализатор.

Кроме того, немаловажными факторами дисперсионной среды являются ее вязкость и плотность, от которых зависит устойчивость суспензии и гидродинамика процесса. Но эти показатели подбираются эмпирически.

Согласно данным публикаций [13, 84, 85, 94], синтез метанола в жидкой среде, по сравнению с газофазным процессом, может протекать как с более высокой, так и с более низкой скоростью. Неудачными дисперсионными средами являются ароматические углеводороды [84, 85] и ненасыщенные производные нафталина [94], а лучшими – парафины и нафтенны. Сотрудники компании “Chemical Systems” показали, что в минеральном масле Witco 40, состоящем из парафинов и нафтеннов, концентрация метанола в продукте, как минимум, на 15–45% выше, чем в среде ароматических углеводородов [85].

Дисперсионные жидкости, использованные разными исследователями при разработке “LPMEON”-процесса, суммированы в табл. 2. Среди них – как смеси углеводородов, выпускаемые разными производителями, так и единичные соединения (ароматические и предельные углеводороды, производные нафталина, гетероциклические углеводороды и эфиры). При разработке технологии наиболее часто применяли минеральные масла, состоящие из смеси парафинов и нафтеннов, а кинетические исследования проводили в чистых химических соединениях (чаще всего, использовали сквалан).

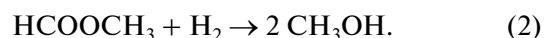
Вместе с тем, чтобы снять термодинамическое ограничение и дополнительно поднять конверсию CO (и выход метанола), необходимо снизить температуру процесса. А поскольку пока нет катализатора, ведущего синтез метанола в трехфазной системе при низких температурах, сделать это можно только одним способом – изменить химизм процесса, например вовлекая в реакционный цикл жидкую дисперсионную среду.

SLURRY-ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА С АКТИВНОЙ ЖИДКОЙ ФАЗОЙ

Впервые положительный эффект от вовлечения жидкой фазы в реакционный цикл синтеза метанола в slurry-реакторе был отмечен в работах [13, 94, 140]. Авторы исследовали slurry-технологии получения метилового спирта с использованием оксидного цинк-хромового катализатора, суспендированного в разных высококипящих жидкостях, и обнаружили, что образование метанола происходит с наиболее высокой скоростью в тетрагидрохинолине, который, в отличие от остальных исследованных ими жидкостей (декалина и тетралина), не является инертной дисперсионной средой (превращается в метилпроизводные). Данное открытие послужило стимулом для развития принципиально нового направления синтеза метанола в трехфазной системе – с активной жидкой средой, принимающей участие в реакционном механизме.

В настоящее время в качестве активной жидкой среды для синтеза метанола в slurry-реакторе применяют спирты (метанол, этанол, бутанол и др.). Спирт принимает участие на одной из стадий процесса, но вновь восстанавливается в ходе синтеза.

Один такой новый вариант трехфазного процесса, разрабатываемый целым рядом исследовательских групп [141–152], предполагает активное участие в реакционном цикле CH_3OH . Метанол, используемый в качестве дисперсионной среды или генерируемый in-situ в ходе синтеза из CO/ H_2 , вступает в реакцию карбонилирования с образованием метилформиата (1), который затем гидрируется с получением двух молекул исходного спирта (2):



Для реализации двух стадий такого процесса используется сложная каталитическая система, состоящая из катализатора реакции (1) (алкоголята щелочного металла) и катализатора реакции (2) (соединения никеля [144–147], хромита меди [143, 149, 150, 152], смеси оксидов меди и хрома [148], Cu–Cr–Mn–O-контакта [142, 151]). Карбонилирование метанола и гидрирование метилформиата проводят последовательно [141, 142] или объединяют в одну общую стадию [147–152]. Согласно данным работ [141, 151], лучших показателей в таком трехфазном процессе удается достичь при одностадийном варианте, причем с использованием в качестве дисперсионной среды ксилола, а не метанола.

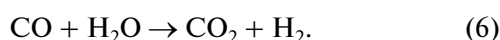
В другом новом варианте трехфазного процесса с активной жидкой фазой, приведенном в [153–157], синтез метанола ведут через эфиры муравьиной кислоты, где в ходе реакционного цикла протекают четыре реакции: образование мура-

Таблица 2. Характеристики дисперсионных жидкостей, использованных в «LRМЕОН»-процессе

Дисперсионная жидкость	Характеристики					Ссылка
	состав	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	вязкость, сП	плотность, г/см ³	поверхностное натяжение, динь/см	
Смеси углеводородов						
Exxon Aromatic 150	Ароматические УВ (5.6% C ₉ , 72.8% C ₁₀ , 18.2% C ₁₁ , 1.4% C ₁₂)	>170	—	—	—	85
Производные нафталина	Алкилпроизводные нафталина C ₁₀ -C ₁₄	~218	—	—	—	87
Freeze 100	100% парафины	263–473	34.0 (25°C)	0.868	30.3	106, 128
Witco 70	100% парафины	310–419	19.5 (25°C)	0.845	29.6	106, 128
LP-150	100% парафины	348–447	57.0 (25°C)	0.866	30.0	128
Westowax SH 105	100% парафин (твердый воск Фишера-Тропша) (C ₄₂ H ₈₆)*	(592)*	20.0 (120°C)	0.940	—	98
Exxon Isopar V	C ₁₄₋₁₈ -разветвл. алканы	250–320	—	—	—	139
Sontex 100 (Penteco Drakeol 10 oil)	65% парафины (C ₁₆₋₃₈ , линейные и разветвл.) + 35% нефти	283–419	31.2 (25°C)	0.849	30.0	139
Penteco Drakeol 7 oil	66% парафины + 34% нефти	316–512	17.9 (25°C)	0.848	29.5	128
Witco 40	72% парафины (C ₁₄₋₂₀) + 28% нефти	268–380	6.0 (25°C)	0.815	28.2	85, 128
Multitherm-PGI	86% парафины + 14% нефти	316	30.0	0.868	28.0	128
Углеводороды						
Псевдокумен	100% (1,2,4-триметилбензол)	169–171	—	0.871	—	84
Сквалан	Гексаметилтетракозан (C ₃₀ H ₆₈)	370	—	0.810	—	121–125
Декалин	C ₁₀ H ₁₈ (декагидронафталин)	186	—	0.896	—	94, 139
Тетралин	C ₁₀ H ₁₂ (тетрагидронафталин)	207	—	0.973	—	94
Гетероциклические соединения						
Тетрагидрохинолин	C ₉ H ₁₀ N (гетероциклическое производное тетралина)	—	—	—	—	13
Эфиры						
Тетраглим	Диметилловый эфир тетраэтиленгликоля	276	4.0	1.013	—	107

* Среднее значение.

виной кислоты из CO_2 и H_2 (3), этерификация HCOOH спиртом в алкилформиат (4), гидрирование последнего с получением метанола и выделением исходного спирта (5) и образование диоксида углерода и водорода по реакции “водяного газа” (6).



Этот сложный процесс катализируют медьсодержащие контакты (Cu/ZnO или Cu/MgO), действие которых промотируют формиаты щелочных металлов [156, 157].

В табл. 3 сравниваются характеристики новых методов slurry-синтеза метанола в активных средах с классическим вариантом “LPМЕОН”-процесса. Можно видеть, что изменение химизма трехфазного процесса и проведение синтеза CH_3OH через метилформиат или через муравьиную кислоту и алкилформиаты дает возможность существенно снизить температуру процесса (до 120–170°C) и улучшить его показатели. Конверсия CO возрастает до 62–99% (за один проход). Выход метанола в таких процессах в 1.5–2 раза выше, чем в “LPМЕОН”-процессе (с инертной жидкой средой).

Наиболее высокая начальная конверсия синтез-газа получена в синтезе метилового спирта через метилформиат. Однако, как установлено авторами [143, 147–149, 152], используемая в этом процессе каталитическая система крайне нестабильна в условиях реакции и быстро дезактивируется под действием CO_2 , CO и H_2O . Напротив, катализатор, ведущий процесс через муравьиную кислоту и алкилформиаты, согласно данным [156–158], стабилен в условиях реакции.

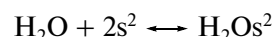
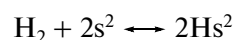
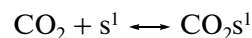
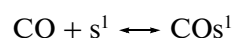
Таким образом, синтез метанола в спиртовой среде через муравьиную кислоту и ее эфиры является весьма интересным вариантом slurry-технологии. По этому варианту удается получить метиловый спирт из синтез-газа с выходом (за один проход) в 5–6 раз более высоким, чем при газофазном промышленном процессе.

В настоящее время этот перспективный процесс получения метанола в трехфазной системе активно изучается компанией Nippon Steel Corporation [158].

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА В ТРЕХФАЗНОЙ (SLURRY) СИСТЕМЕ

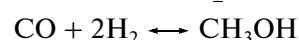
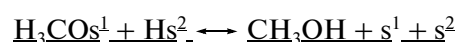
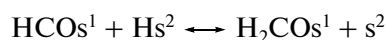
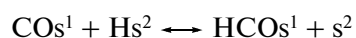
Разработке кинетических моделей синтеза метанола по slurry-технологии посвящены многочисленные исследования [39, 105, 159–162]. Все предлагаемые модели базируются на механизме

Лэнгмюра-Хиншельвуда и предполагают наличие двух типов адсорбционных центров. За адсорбцию на одном центре (s^1) конкурируют CO и CO_2 , а на втором (s^2)- H_2 и H_2O :

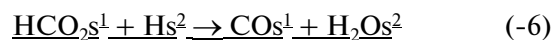
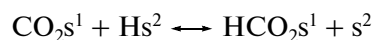


Адсорбированные на активных центрах компоненты сырья реагируют на поверхности катализатора, в результате чего реализуются три химические реакции:

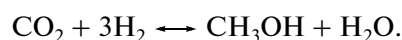
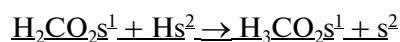
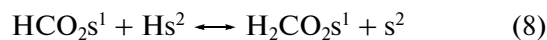
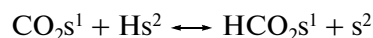
– реакция синтеза метанола из CO и H_2 по схеме:



– реакция взаимодействия CO_2 с H_2 (обратная реакция “водяного газа”) по схеме:



– реакция синтеза метанола из CO_2 и H_2 по схеме:



Первые экспериментальные результаты кинетического исследования трехфазного синтеза метанола (с использованием Cu-Zn-Al -содержащего катализатора, диспергированного в инертной жидкости) были опубликованы в 1984 г. [109]. С тех пор исследователями затрачено много усилий на разработку кинетической модели реакции при синтезе метанола в сларри-реакторе.

Некоторые из экспериментально полученных кинетических уравнений приведены в табл. 4. Большинство уравнений различаются как по виду, так и по значениям кинетических параметров. Разброс в значениях энергии активации, предлагаемых для разных моделей, очень велик: от 31.2 кДж/моль до 115.7 кДж/моль (для большинства моделей - от 60.2 до 78.8 кДж/моль). Такое разнообразие объясняется сложностью трехфазных систем.

При синтезе метанола в сларри-реакторе-скорость реакции зависит от интенсивности массопереноса реагентов через жидкую пленку вокруг

Таблица 3. Современные методы получения метанола из синтез-газа в трехфазных системах

Метод синтеза метанола	Катализатор	Дисперсионная среда	T , °C	P , МПа	Состав синтез-газа $H_2/CO/CO_2$, мол.	Объемная скорость, л $кг^{-1} ч^{-1}$	Конверсия CO^a , %	Селективность по CH_3OH , %	Ссылки
Прямой синтез в инертной дисперсионной среде "LRMEON"-процесс	$Cu/ZnO-Al_2O_3$	Расплавленный воск, сквалан, минеральное масло (Witco)	150–240	3.5–7.0	2.00/0.96/0.04	750–3000	20–40	>95	84, 86, 90, 98
	$Cu/ZnO-Al_2O_3-ZrO_2$	Парафин	250	4.0	2.00/0.96/0.04	3000	35–40	>95	21
	Cu/ZnO	2-Бутанол	170	5.0	1.8/1/0.2	–	47	99	157
Через муравьиную кислоту и алкилформиаты	$Cu/MgO + HCOOK$	Этанол	150	3.0	2/1/0.1	–	62	99	156, 158
	$CuO-Cr_2O_3 + CH_3ONa$	Метанол	120	3.5–4.7	2/1/–	–	71–80°	–	141
Через метилформиат	$CuO-Cr_2O_3 + CH_3ONa$	Ксилол/ОР-10 ^b	120	3.5–4.7	2/1/–	–	95–99°	97–98	141
	$CuO-Cr_2O_3 + CH_3ONa$	Ксилол/ОР-10 ^b	110–120	4.5	2/1/–	–	71–80°	97–98	143, 152
	Ni -катализатор + $C_5H_{11}ONa$	Триглим	160	5.0	2/1/–	–	70°	95	144–147

^a Конверсия CO за один проход.

^b ОР-10 – эмульгатор (полиоксиэтилен октилфеноловый эфир).

^c Начальная конверсия.

Таблица 4. Результаты кинетического исследования синтеза метанола в slurry-технологии

Катализатор/ дисперсионная жидкость/ Размер частиц катализатора, мкм	Условия синтеза метанола		Кинетическое уравнение	Кинетические параметры		Ссыл- ка
	$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{МПа}$		$E_{\text{активации}},$ кДж/моль	$k_0, \text{моль}$ $\text{CH}_3\text{OH}/$ $(\text{кг кат. с} \cdot$ $\text{МПа})$	
CuO–ZnO–Al ₂ O ₃ / Freezene-100/5–10	230–270	3.5–7.0	$r_1 = k_{1.0} \cdot (C_{\text{CO}} \cdot C_{\text{H}_2}^2 - C_{\text{CH}_3\text{OH}}/K_1) r_{-3} =$ $= k_{-3} \cdot C_{\text{CO}_2}$	–	–	109
CuO–ZnO–Al ₂ O ₃ / Witco 40/–	–	–	$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = k_{p,0} \cdot \exp(-E_{\text{акт}}/(RT)) \cdot [p_{\text{CO}} \cdot$ $\cdot p_{\text{H}_2}^2]^{1/3} \cdot (1 - p_{\text{CH}_3\text{OH}}/(p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2} \cdot K_p)) \cdot A$	75.0	2.4×10^4	96, 108, 110
CuO–ZnO–Al ₂ O ₃ / парафин/–	230–270	3.5–7.0	$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = k_{f,0} \cdot \exp(-E_{\text{акт}}/(RT)) \cdot$ $\cdot [f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^2]^{1/3} \cdot (1 - f_{\text{CH}_3\text{OH}}/(p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}^2 \cdot$ $\cdot K_p)) \cdot A$	60.2	6.6×10	83
CuO–ZnO– Al ₂ O ₃ /инертный углево- дород/–	–	–	$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = k_c \cdot (c_{\text{CO}} - c_{\text{CO}_{\text{eq}}})$	–	–	80
BASF S3-85/ Vestowax SH-105/<60	220–250	2.0–6.0	$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = k_p^{\text{direct}} \cdot$ $\cdot \exp(-E_{\text{акт}}^{\text{direct}}/(RT)) p_{\text{CO}}^{0.18} p_{\text{H}_2}^{0.4} - k_p^{\text{rev}} \cdot$ $\cdot \exp(-E_{\text{акт}}^{\text{direct}}/(RT)) \cdot p_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0.13}$	56.3 (E^{dir}) 85.9 (E^{rev})	5.5×10^3 (k_p^{dir}) 6.0×10^6 (k_p^{rev})	98
BASF S3-85/ Vestowax SH-105/63	220–250	2.0–6.0	$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = k_{p,0} \cdot \exp(-E_{\text{акт}}/(RT)) \cdot [p_{\text{CO}} \cdot$ $\cdot p_{\text{H}_2}^2]^{n-} - (p_{\text{CH}_3\text{OH}}/K_{p,1}^0)^n]$	68.3	6.3×10^2	20
BT-d/Vestowax SH- 105/63	220–250	2.0–6.0	$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = k_{p,0} \cdot \exp(-E_{\text{акт}}/(RT)) \cdot [p_{\text{CO}} \cdot$ $\cdot p_{\text{H}_2}^2]^{n-} - (p_{\text{CH}_3\text{OH}}/K_{p,1}^0)^n]$	62.9	2.5×10^2	20
BT-d/BMT-15/63	220–250	2.0–6.0	$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = k_0 \cdot \exp(-E_{\text{акт}}/(RT)) \cdot [p_{\text{CO}} \cdot$ $\cdot p_{\text{H}_2}^2]^{n-} - (p_{\text{CH}_3\text{OH}}/K_{p,1}^0)^n]$	78.1	1.7×10^4	20
CuO–ZnO– Al ₂ O ₃ /инертный углево- дород/–	220–250	2.0–6.0	$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = f(1/T)$	32.5	–	163
CuO–ZnO– Al ₂ O ₃ /инертный углево- дород/–	220–250	2.0–6.0	$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = f(1/T)$	37.0	–	111
CuO–ZnO– Al ₂ O ₃ /инертный углево- дород/–	220–250	2.0–6.0	$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = f(1/T)$	31.2	–	112
EPJ–25/Witco 40/150	–	–	$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = k_{c,0} \cdot \exp(-E_{\text{акт}}/(RT)) \cdot (c_{\text{H}_2} -$ $- c_{\text{H}_2\text{eq}})$	62.3	3.9×10^7	22, 100

Таблица 4. (Окончание)

Катализатор/ дисперсионная жидкость/ Размер частиц катализатора, мкм	Условия синтеза метанола		Кинетическое уравнение	Кинетические параметры		Ссыл- ка
	$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{МПа}$		$E_{\text{активации}},$ кДж/моль	$k_0, \text{моль}$ $\text{CH}_3\text{OH}/$ (кг кат. с · МПа)	
EPJ-25/ Witco 40/ 105	205–250	4.1–9.0	$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = k_{\text{с.0}} \cdot \exp(-E_{\text{акт}}/(RT)) \cdot (c_{\text{H}_2} - c_{\text{H}_{2\text{сн.}}})$	78.7–115.8	$3.4 \times 10^3 - 2.2 \times 10^7$	101–104
CuO–ZnO– Al ₂ O ₃ /инертный углево- дород/–	205–250	4.3–8.8	$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = k_{\text{р.0}} \cdot \exp(-E_{\text{акт}}/(RT)) \cdot (p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}^2 - p_{\text{CH}_3\text{OH}}/K_L)/(K_0 + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}^{\text{aH}_2} + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}}^{\text{aCO}} + K_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{aCH}_3\text{OH}})^n K_L =$ $= K_p (H_{\text{H}_2}^2 \cdot H_{\text{CO}}/H_{\text{CH}_3\text{OH}}),$ H = Henry's const	76.8	2.6×10^{-1}	113
CuO–ZnO–Al ₂ O ₃ / тетраглим/2200–4800	220–240	7.8–10.1	$r_1 = 1/(RT) \cdot \exp(5.89 - 51.85/(RT)) \cdot (f_{\text{H}_2} - f_{\text{CH}_3\text{OH}}/(K_{\text{fl}} \cdot f_{\text{H}_2} \cdot f_{\text{CO}}))$	–	–	107, 114
CuO–ZnO–Al ₂ O ₃ / Witco 40/500–600	250	5.2	$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.066 P_{\text{H}_2}^{0.58} \cdot P_{\text{CO}}^{0.78} / (P_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0.38} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{0.064}) \cdot [1 - P_{\text{CH}_3\text{OH}} / (P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{CO}} \cdot K)]$	–	–	95

каталитических частиц, на что влияет как скорость перемешивания каталитической суспензии, так и любая из ее характеристик (катализатор и размер его частиц, физические характеристики выбранной дисперсионной среды, содержание катализатора в суспензии).

Авторы [97] установили, что в трехфазном синтезе метанола при 250°C под давлением 5.2 МПа с использованием Cu–Zn–Al-содержащего катализатора (<10 мкм), диспергированного в парафине (10 мас. %), сопротивление массопереносу отсутствует при скорости перемешивания 1900 оборотов/мин.

В статье [20], посвященной исследованию зависимости параметров кинетического уравнения от состава каталитической суспензии, отмечено, что замена дисперсионной жидкости приводит даже к более значительным изменениям в величинах энергии активации и константы скорости реакции ($k_{\text{р.0}}$), чем марка Cu–Zn–Al-содержащего катализатора. Сравните, например, системы BASF S3-85/Vestowax SH-105, VT-d/ Vestowax SH-105 и VT-d/ BMT-15 (в табл. 4).

Но наиболее сильна зависимость кинетических параметров от дисперсности катализатора:

при уменьшении размера каталитических частиц меняется даже выражение кинетического уравнения. Так, при размере каталитических частиц в диапазоне 60–63 мкм кинетическое уравнение синтеза метанола с использованием каталитической суспензии состава BASF S3-85/Vestowax SH-105 имеет вид:

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = k_{\text{р.0}} \cdot \exp(-E_{\text{акт}}/(RT)) [p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}^2]^{n-} - (p_{\text{CH}_3\text{OH}}/K_{\text{р1}}^0)^n,$$

и энергия активации составляет 68.3 кДж/моль [20]. А при дисперсности катализатора менее 60 мкм (при прочих равных условиях) кинетическое уравнение приобретает вид:

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = k_p^{\text{direct}} \cdot \exp(-E_{\text{акт}}^{\text{direct}}/(RT)) p_{\text{CO}}^{0.18} \cdot p_{\text{H}_2}^{0.4} - k_p^{\text{rev}} \cdot \exp(-E_{\text{акт}}^{\text{rev}}/(RT)) p_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0.13},$$

и значение энергии активации снижается до 56.3 кДж/моль [98].

Параметры кинетической модели меняются также при изменении состава синтез-газа. Для грубодисперсных систем (с размером частиц бо-

лее 100 мкм) реакция протекает с меньшей энергией активации с H_2 -обогащенным газом, чем с CO -обогащенным газом [101–104]. Но эта зависимость практически исчезает при использовании тонкодисперсного катализатора (с размером частиц <10 мкм) [97].

В настоящее время существует более 50 кинетических моделей, основанных на механизме Лэнгмюра–Хиншельвуда. Наиболее расширенная кинетическая модель представлена в [39]. Эксперименты проведены авторами в slurry-реакторе автоклавного типа (с механическим перемешиванием) при температурах 210–260°C под давлением 1.5–4.0 МПа с использованием катализатора МК-101 (Haldor Topsøe) с размером частиц 40–60 мкм, суспендированного в сквалане. Дискриминация модели основана на χ^2 -тесте и остаточном анализе. Температурные зависимости констант скоростей и адсорбционные константы вычислены по формулам: $k = k_0 \cdot \exp(-E/(RT))$ и $K_a = K_{a,0} \cdot \exp(-\Delta H_a/(RT))$. Кинетические уравнения составлены для каждой из реакций синтеза метилового спирта и имеют следующий вид (где параметры выражены в терминах парциальной фугитивности):

– для реакции синтеза метанола из CO и H_2 (7):

$$r_1 = k_1 \cdot K_{a,CO} \cdot [f_{CO} \cdot f_{H_2}^{3/2} - f_{CH_3OH} / (f_{H_2}^{1/2} \cdot K_{p,1}^0)] / (1 + K_{a,CO} \cdot f_{CO} + K_{a,CO_2} \cdot f_{CO_2}) [f_{H_2}^{1/2} + (K_{a,H_2O} / K_{a,H_2}^{1/2}) \cdot f_{H_2O}],$$

где $k_{i,0} = 2.12 \times 10^6$ метанола/(кг-кат. · сек · бар); $K_{a,0} = 5.15 \times 10^{-11}$ бар⁻¹; $E = 98.8$ кДж/моль;

– для реакции взаимодействия CO_2 с H_2 (обратной реакции “водяного газа”) (-6):

$$r_{-3} = k_{-3} K_{a,CO_2} [f_{H_2} - f_{H_2O} \cdot f_{CO} / K_{p,-3}^0] / (1 + K_{a,CO} \cdot f_{CO} + K_{a,CO_2} \cdot f_{CO_2}) [f_{H_2}^{1/2} + (K_{a,H_2O} / K_{a,H_2}^{1/2}) \cdot f_{H_2O}],$$

где $k_{i,0} = 2.58 \times 10^{18}$ метанола/(кг-кат. · сек · бар); $K_{a,0} = 7.83 \times 10^{-5}$ бар⁻¹; $E = 220.0$ кДж/моль;

– для реакции синтеза метанола из CO_2 и H_2 (8):

$$r_2 = k_2 K_{a,CO_2} [f_{CO_2} \cdot f_{H_2}^{3/2} - f_{CH_3OH} \cdot f_{H_2O} / (f_{H_2}^{3/2} \cdot K_{p,2}^0)] / (1 + K_{a,CO} \cdot f_{CO} + K_{a,CO_2} \cdot f_{CO_2}) [f_{H_2}^{1/2} + (K_{a,H_2O} / K_{a,H_2}^{1/2}) \cdot f_{H_2O}],$$

где $k_{i,0} = 1.09 \times 10^1$ метанола/(кг-кат. · сек · бар); $K_{a,0} = 2.30 \times 10^{-13}$ бар⁻¹; $E = 48.3$ кДж/моль.

Но, к сожалению, данная модель не может быть применена для моделирования slurry-реактора, поскольку в промышленных условиях син-

тез метилового спирта ведут под более высоким давлением (5–7 МПа).

Для расчетов slurry-реакторов используют модели, полученные сотрудниками “Air Products and Chemicals” [106] и авторами [98, 104, 113], исследовавших синтез метанола в трехфазной системе под давлением 4–7 МПа (с применением CO -обогащенного или сбалансированного синтез-газа).

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ SLURRY-ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

Дизайн Slurry-реактора отрабатывался на протяжении нескольких десятилетий (1975–2003 гг.) [81]. Были исследованы реакторы с механическим перемешиванием (agitated slurry reactor) [164–166] и с вводом жидкой суспензии в трубчатый реактор (liquid entrained reactor) [164, 167, 168]. В лабораторных исследованиях преимущественно применяли проточный реактор автоклавного типа с интенсивным перемешиванием (STSR- slurry tank stirred reactor) [81, 169]. В последние годы активно исследуют гидродинамику синтеза метанола в трехфазной (slurry) системе [170–179], предлагают новые модели реакторов [175, 177, 180–182] и совершенствуют аппаратурное оформление трехфазного процесса [182].

Так, разрабатывается новый вариант “пузырьковой колонны” – Slurry Jet Loop Bubble Column [182]. Это – “пузырьковая колонна” со струйной рециркуляцией. В ее верхней части находится струйный эдуктор, состоящий из эжекторных трубок. Такая система предназначена для интенсивного перемешивания газа и каталитической суспензии в ходе процесса и обеспечивает эффективный массоперенос между реагирующим газом и жидкой средой [182]. Предложено проводить трехфазный процесс синтеза метанола в Slurry-реакторе с непрерывной рециркуляцией каталитической суспензии (RSR-recirculation slurry reactor) [183]. Каталитическая суспензия и синтез-газ поступают в верхнюю часть реактора через специальную систему тонких сопел. Проходя через сопла, агломераты каталитических частиц распадаются с образованием тонкодисперсных капель, которые затем смешиваются с раздробленными в сопле мелкими газовыми пузырями. Использование системы сопел позволяет уменьшить гидродинамическое сопротивление в реакционной среде и улучшить массоперенос от газа к жидкой фазе.

Оптимальным по уровню отработки всех элементов для промышленной эксплуатации признан slurry-реактор типа “пузырьковой колонны” (SBCR- slurry bubble column reactor) с встроенным теплообменником [81]. В реакционную колонну с нагретым минеральным маслом подается снизу синтез-газ, который реагирует с суспендированным катализатором с образованием метанола.

Тепло, отводимое жидкой средой из зоны реакции, передается теплообменнику, внутри которого генерируется водяной пар. Непрореагировавший газ и метанол выводятся из верхней части колонны.

Реактор типа “пузырьковая колонна” является центральным узлом установки синтеза метанола, которая включает узлы постоянной рециркуляции инертного минерального масла, отводимого сверху колонны и подаваемого в ее нижнюю часть вместе с синтез-газом, а также периодической подачи в реактор свежей порции каталитической суспензии из блока приготовления катализатора. По этой схеме работает пилотная установка в Ла-Порте (штат Техас) мощностью 10 т/сутки, принадлежащая US Department of Energy (Министерству энергетики США).

Запатентовано несколько вариантов технологических схем с применением slurry-реактора типа “пузырьковой колонны” [88–92]. Так, предложено включить slurry-реактор в контур традиционного газофазного процесса (перед адиабатическим реактором с неподвижным слоем катализатора) с выделением метанола из реакционного продукта после каждого реактора [88]. Это позволяет повысить мощность установки более дешевым способом, чем этого можно было бы достигнуть традиционными методами (путем укрупнения действующей установки или при добавлении в схему еще одного газофазного реактора). При включении “пузырьковой колонны” в традиционную схему синтеза метанола общая производительность процесса увеличивается на 24.5% [88].

Исследована эффективность технологической схемы, состоящей из двух slurry-реакторов, при синтезе метанола из газового сырья, содержащего CO_2 [89]. В первом реакторе создавали условия для преимущественного образования CH_3OH из CO (250°C, 7.0 МПа), а во втором – из CO_2 (250°C, 10.5 МПа). Результатом являлось значительное повышение выхода метанола (~ в 1.5 раза). Причем комбинация двух slurry-реакторов была значительно эффективнее, традиционных газофазных процессов [89]. Ее отличали более глубокая конверсия углеродсодержащего сырья (оксидов углерода) и более высокий выход метанола, а также отсутствие рециркуляции газа на первой стадии и более производительная эксплуатация оборудования: соотношение объема производства метанола/пропускная способность реактора для slurry-системы была в 2 раза выше.

Влияние состава применяемого синтез-газа на производство метанола в slurry-технологии отмечено уже в первых патентах [84, 85, 87], принадлежащих фирме “Chemical Systems”. С ростом отношения H_2/CO в синтез-газе концентрация метилового спирта в продукте проходит через максимум, и при любом мольном соотношении

H_2/CO в составе синтез-газа выход метилового спирта в “LPMEON”-процессе выше, чем в традиционном газофазном производстве (в 1.5–3.5 раза). Даже при очень низком отношении H_2/CO в составе синтез-газа (равным 0.6 моль/моль) выход метилового спирта составляет 6.8 мол. %, что выше наблюдаемому в традиционном газофазном производстве (4.5–6.0 мол. % при $\text{H}_2/\text{CO} = 4–6$ моль/моль) [85].

По результатам кинетического исследования, приведенным в [95], наиболее высокая производительность по метанолу достигается при мольном соотношении $\text{H}_2/(\text{CO} + \text{CO}_2) = 1$. Данные получены при проведении синтеза метилового спирта в slurry-реакторе на катализаторе $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$, диспергированном в минеральном масле Witco 40, при типичных промышленных условиях (250°C и 5.2 МПа). Размер частиц катализатора и его содержание в суспензии составляли, соответственно, 200–300 мкм и 12.4 мас. %. Синтез-газ разного состава ($\text{H}_2/(\text{CO} + \text{CO}_2) = 0.5–2.0$ (мол.)) подавали со скоростью GHSV = 3000–13000 л/(кг-кат · ч).

Практически в slurry-технологии возможно применение синтез-газа любого состава (сбалансированного² или обогащенного либо водородом³ либо CO^4) и фактически любого происхождения - произведенного как из природного газа⁵, так и газификацией угля⁶. А это выгодно отличает slurry-технологии от традиционных газофазных процессов, где используют синтез-газ со стехиометрическим или даже избыточным количеством водорода ($\text{H}_2/\text{CO} = 2–8$ (мол.)), и такое газовое сырье получают, как правило, только риформингом природного газа.

В ряде исследований [83, 96, 98, 128, 184–186] было установлено, что в атмосфере CO -обогащенного синтез-газа медьсодержащие катализаторы быстро дезактивируются, но этот негативный процесс тормозится диоксидом углерода. Так, если при содержании CO_2 в синтез-газе менее 2% мол. производительность катализатора очень низкая [83], то по мере же увеличения содержания CO_2 в газовом сырье производительность по метанолу возрастает и проходит через точку максимума, положение которой зависит от температуры синтеза. При температуре синтеза метанола, равной

² $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ (мол.): 50–55 об. % H_2 , 19–25 об. % CO , 5–10 об. % CO_2 , 15–21 об. % $\text{CH}_4 + \text{N}_2$.

³ $\text{H}_2/\text{CO} = 3–5$ (мол.): 71–73 об. % H_2 , 15–18 об. % CO , 7–8 об. % CO_2 , 4 об. % $\text{CH}_4 + \text{N}_2$.

⁴ $\text{H}_2/\text{CO} = 0.7–1$ (мол.): 35 об. % H_2 , 51 об. % CO , 13 об. % CO_2 , 1 об. % $\text{CH}_4 + \text{N}_2$.

⁵ $\text{H}_2/\text{CO} = 2–3$ (мол.): 38–40 об. % H_2 , 15–18 об. % CO , 30–32 об. % CO_2 , 9–11 об. % $\text{CH}_4 + \text{N}_2$.

⁶ $\text{H}_2/\text{CO} = 0.7–1.0$ (мол.): 35–44 об. % H_2 , 45–51 об. % CO , 5–13 об. % CO_2 , 1–6 об. % $\text{CH}_4 + \text{N}_2$.

205°C, оптимально 4 об. % CO_2 в составе синтез-газа, а при 250°C – 8 об. % CO_2 [96].

Полагают, что диоксид углерода поддерживает катализатор в активном состоянии (предохраняя от агломерации восстановленной меди) посредством окислительно-восстановительной реакции (9): $\text{Cu} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{CO}$ (9).

Таким образом, наличие диоксида углерода в составе синтез-газа является необходимым условием для успешного проведения “LPMEON”-процесса, причем чувствительность каталитической системы к содержанию CO_2 тем выше, чем выше скорость подачи газового сырья [128].

Авторы патентов [91, 92] показали, что эффективность производства метилового спирта в slurry-реакторе с применением CO -обогащенного газового сырья может быть увеличена при организации рецикла отходящего газа. Хотя с точки зрения термодинамики и кинетики рецикл CO -обогащенного газа неблагоприятен (так как вызывает снижение конверсии монооксида углерода и производительности по метанолу), но, как оказалось, при этом увеличивается объем производства CH_3OH и уменьшаются удельные энергозатраты (причем даже в большей степени, чем при рецикле газа, обогащенного водородом). Эффект зависит от кратности циркуляции – от соотношения между рециркулирующим газовым потоком ($V_{\text{рецикл}}$) и свежей порцией газового сырья ($V_{\text{свежее сырье}}$). Величина оптимального значения $V_{\text{рецикл}}/V_{\text{свежее сырье}}$ находится в интервале 0.5–1.5 и зависит от капитальных затрат и энергозатрат, связанных с местоположением конкретного завода.

В slurry-технологии при переработке синтез-газа с высоким содержанием CO проявляется существенное влияние содержания воды в газе. Согласно данным исследований [187], существует оптимум концентрации воды в реакционном потоке. Положение максимума скорости образования метанола зависит от температуры, причем более высоким значениям температуры соответствуют более высокие значения содержания H_2O в газовом сырье.

Согласно результатам расчетов равновесия синтеза метанола [95], при использовании газового сырья, обогащенного оксидами углерода, метиловый спирт может быть получен с высокой производительностью, но конверсия CO будет невысокой. Степень использования газового сырья повышается по мере его обогащения водородом. Поэтому при проведении “LPMEON”-процесса с синтез-газом, обогащенным монооксидом углерода, эффективно сочетать синтез метанола с реакцией “водяного газа” (6), повышающей содержание водорода в газовом сырье – то есть добавлять воду в зону реакции.

Согласно данным публикации [83], при использовании газового сырья, содержащего 1.82 мол. % H_2O , в условиях трехфазного синтеза метанола вся вода превращается в H_2 и CO_2 .

Положительный эффект воздействия небольших количеств воды на конверсию газового сырья отмечается в патентах [91, 128]. В slurry-реактор вода может подаваться в жидком виде (что совершенно невозможно при традиционных газофазных процессах, так как это привело бы к “термальному шоку”, быстрому испарению воды и разрушению таблетированного катализатора). При подаче воды в slurry-реактор реакция “водяного газа” протекает в жидкой фазе. В реакционной зоне увеличивается содержание водорода, что благоприятно сказывается на термодинамике и кинетике реакции синтеза метанола и приводит к увеличению производительности процесса [91].

Вместе с тем для slurry-технологии синтеза метанола серьезной проблемой является отравление катализатора в ходе синтеза метанола ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ в минеральном инертном масле) [188].

Согласно результатам исследований, выполненных сотрудниками компании “Air Products and Chemicals” [83, 106, 108, 128, 130, 133, 134, 189–193] и University of Akron [185, 186, 194–197], дезактивационные процессы в трехфазной системе имеют особенности, связанные с наличием жидкой фазы. С одной стороны, в отличие от газофазного синтеза метанола, в slurry-технологии состав синтез-газа не влияет на стабильность процесса, и отсутствует термическая дезактивация катализатора [108]. А, с другой стороны, усиливается воздействие некоторых каталитических ядов (растворимых в дисперсионной жидкости), таких как ненасыщенные и ароматические углеводороды, азот- и серосодержащие соединения, карбонилы никеля и железа [128]. Также негативным фактором является присутствие избыточной воды в зоне реакции. При одновременном воздействии H_2O и CO_2 происходит разрушение каталитической подложки: оксид цинка (выполняющий функцию стабилизатора меди) превращается в ZnCO_3 и переходит в жидкую фазу, вследствие чего интенсифицируется агломерация меди [197]. Кроме того, дисперсионная жидкость (углеводородное масло) может блокировать в порах катализатора воду, выделяющуюся при синтезе метанола из CO_2 и H_2 (по реакции (8)), тем самым снижая скорость образования метанола [195]. Убрать воду из реакционной среды можно при использовании CO -обогащенного синтез-газа (то есть за счет вовлечения H_2O в реакцию “водяного газа” (6)). В целом же, скорость дезактивационных процессов, согласно данным [83, 108, 134], снижается при увеличении содержания меди в составе катализатора и при повышении его концентрации в суспензии.

В [128, 184] предложено в процессе с СО-обогащенным газовым сырьем использовать катализатор, содержащий 60% Cu, с концентрацией в суспензии 35 мас. %, а оборудование изготавливать из высоколегированных сталей (чтобы избежать образования ядовитых примесей – карбониллов металлов). Пилотные испытания в Ла Порте показали, что в таком процессе потеря производительности не очень высока – 0.18% за сутки (или 5% за месяц).

Опытная установка “LPMEOH” – синтез метанола (по slurry-методу) мощностью 260 т/день, интегрированная в IGCC-процесс, построена компанией “Eastman Chemical Company” в 1997 г. Ее длительная эксплуатация показала, что себестоимость метилового спирта, производимого параллельно с электроэнергией, на 0.04–0.11 долл./галлон CH_3OH ниже, чем в традиционных процессах получения метилового спирта [198]. Были продемонстрированы преимущества “LPMEOH” – трехфазного синтеза метанола над традиционным многостадийным адиабатическим газофазным процессом (табл. 5). В slurry-технологии, благодаря улучшенному температурному контролю, достигаются более высокие значения конверсии СО и выхода метанола (за один проход), отпадает необходимость рецикла большого количества газа, обогащенного водородом (что обычно используется в газофазном процессе для поддержания температуры процесса на постоянном уровне). “LPMEOH” – процесс отличается высокой энергоэффективностью, пониженной себестоимостью метанола и относительно низкими капитальными затратами. Выделяемое в ходе синтеза метанола тепло эффективно регенерируется с получением пара высокого давления.

Одними из главных достоинств “LPMEOH” – технологии являются простая система отвода тепла (посредством жидкой фазы) и изотермический режим процесса. Это позволяет вести синтез метанола при более высоких конверсиях СО, с более высокой производительностью и меньшим числом рециклов синтез-газа, чем в традиционных газофазных производствах. Кроме того, благодаря отсутствию температурных скачков, продлевается срок службы катализатора.

Еще одно достоинство slurry-технологии заключается в повышенной активности тонкодиспергированного Cu–Zn–Al-содержащего катализатора, примененного в форме суспензии. По данным патента [87], каталитическая суспензия по эффективности превосходит не только гетерогенный катализатор в стационарном слое, но и тонкодисперсную “псевдооживленную” систему (особенно при высоких скоростях подачи газового сырья). Важно и то, что использование катализатора в форме суспензии (при ее непрерывной циркуляции в схеме процесса) облегчает замену отработанного катализатора и его подпитку свежей партией.

Другим несомненным достоинством “LPMEOH” – процесса является высокое качество выпускаемого продукта. Согласно данным [198], метанол, получаемый в slurry-реакторе из СО-обогащенного газового сырья, содержит менее 1% воды и его, без дополнительной очистки, можно применять даже в водородной энергетике (в топливных ячейках в качестве источника H_2).

Следует также отметить высокую гибкость slurry-метода, позволяющего организовать получение метанола из синтез-газа практически любого состава. Сегодня это актуально для многих стран – и для тех, кто рассматривает в качестве нового сырья сланцевый газ, и для стран, не располагающих собственными топливными ресурсами и предпринимающих попытки производить газовое сырье (а из него химические и топливные продукты) на основе возобновляемых углеродсодержащих ресурсов.

В разработках компаний “Chemical Systems” и “Air Products and Chemicals” учтено данное преимущество slurry-технологии и разработан вариант “LPMEOH” – процесса альтернативный современному производству метанола на основе природного газа. В качестве базового сырья выбран уголь и предложено вести синтез метанола с применением СО-обогащенного синтез-газа, что практически невозможно для традиционного газофазного процесса. Компания Aspen Plus разрабатывает проект установки по производству бензина и LPG через метанол и синтез-газ, получаемый газификацией биомассы (из древесных отходов) [200].

По данным публикации [91, 92], производство метанола с использованием СО-обогащенного синтез-газа наиболее эффективно при его интегрировании в технологическую схему процесса IGCC (integrated gasification combined cycle) – комбинированного цикла газификации угля и производства электроэнергии на тепловой электростанции. В традиционном IGCC-процессе синтез-газ, произведенный газификацией угля, используется на тепловой электростанции в качестве топлива для газовой турбины. В разработках компании “Air Products and Chemicals” предложено частично направлять синтез-газ, произведенный на угольном газификаторе, на стадию получения метанола, а газ, остающийся после производства CH_3OH , использовать для получения электроэнергии путем сжигания в газовой турбине [91, 92] или электрохимического окисления в топливной ячейке [92]. Подобная модификация IGCC-процесса может обеспечить бесперебойную работу электростанции в период пиковых нагрузок, поскольку метанол можно использовать в качестве резервного топлива. Такой процесс эффективен даже при довольно низких конверсиях синтез-газа в CH_3OH . Кроме того, в последние годы в угольной энерге-

Таблица 5. Сравнение slurry-технологии синтеза метанола с газофазной технологией с многосекционным адиабатическим реактором [81, 199]

Показатели	Трехфазный процесс	Газофазная технология с многосекционным адиабатическим реактором
Производительность, т/сутки метанола	1800	1800
Катализатор	CuO–ZnO–Al ₂ O ₃ (10–100 мкм)	CuO–ZnO–Al ₂ O ₃
Дисперсионная среда	Инертный углеводород	–
Рабочая температура, °С	200–280	250–300
Рабочее давление процесса, МПа	3.50–7.65	10.3
Объемная скорость, ч ⁻¹	4000	6000
Отношение циркулирующего газа к исходному синтез-газу	1/1	5/1
Конверсия синтез-газа, %		
за один проход	34	10
при рецикле 1/1	46	–
Концентрация метанола на выходе из реактора, мол. %	14.5	5.0
Энергоэффективность, %	97.9	86.3
Требуемая мощность, кВт	957	4855
Всего		
В том числе,		
для сжатия сырья	–	1890
циркуляции газа	272	2730
циркуляции инертного углеводорода	450	–
подачи питающей воды	235	235
Себестоимость метанола, долл./галлон	0.48–0.56	0.59–0.60
Относительные капитальные вложения	0.77	1.0

тике начался процесс замены старой топочной техники на парогазовые установки с внутрицикловой газификацией твердого топлива [201, 202], а “LPМЕОН”-процесс органично вписывается в такой энергетический цикл. Одновременно и сама “метанольная” отрасль заинтересована в объединении с электроэнергетикой. Так, с целью повышения рентабельности производства метилового спирта в Саудовской Аравии предлагается строить энергоустановки на территории действующих “метанольных” заводов [203]. Аналогичный проект разрабатывается в России в Институте Систем Энергетики им. Л.А. Леонтьева СО РАН [1]. В этом проекте цикл комбинированного производства метанола и электроэнергии дополнен стадией извлечения инертного гелия из продуктов сгорания топлива в газовой турбине.

Таким образом, вследствие существенных преимуществ slurry-технологии при переработке СО-обогащенного синтез-газа нет сомнений в “бу-

душности” данной технологии, особенно если учесть, что мировые запасы угля значительно превышают ресурсы природного газа и нефти.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-13-00104).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Производство метанола в России // Newchemistry.ru (Новые химические технологии). Аналитический портал химической промышленности // http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=8471.
2. Hydrocarbon Processing. 2003. V. 82. № 3. P. 128.
3. Hack M., Koss U., Konig P., Rothaemel M., Holtmann H.-D. // US patent 7015369. March. 2006.
4. Olsbye U., Svelle S., Bjørgen M., Beato P., Janssens T.V., Joensen F., Bordiga S., Lillerud K.P. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2012. V. 51. № 24. P. 5810.
5. Kumar P., Thybaut J.W., Marin G.B., Svelle S., Olsbye U. // Ind. and Eng. Chem. Research. 2013. V. 52. № 4. P. 1491.

6. Takahashi A., Xia W., Wu Q., Furukawa T., Nakamura I., Shimada H., Fujitani T. // Appl. Catal. A: General. 2013. V. 467. № 2. P. 380.
7. Vora B.V., Pujado P.R., Miller L.W., Barger P.T., Nilsen H.R., Kvisle S., Fuglerud T. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2001. V. 136. № 3. P. 537.
8. Almutairi S.M.T., Mezari B., Pidko E.A., Magusin P.C.M.M., Hensen E.J.M. // J. Catal. 2013. V. 307. № 1. P. 194.
9. Stoker M. // Microporous and Mesoporous Materials. 1999. V. 29. № 1. P. 3.
10. Snytnikov P.V., Badmaev S.D., Volkova G.G., Potemkin D.I., Zyryanova M.M., Belyaev V.D., Sobyatin V.A. // Int. J. Hydrog. Energy. 2012. V. 37. № 21. P. 16388.
11. Ohno Y., Yoshida M., Shikada T., Inokoshi O., Ogawa T., Inoue N. // JFE Technical Report. № 8. October 2006 // www.jfe-steel.co.jp/en/research/report/008/pdf/008-06.pdf.
12. Диметиловый эфир (Amoco Corporation, Haldor Topsoe, AVL List GmbH) // Международный конгресс и выставка. Детройт. Декабрь. 1995 // slidespace.ru/show/13859.
13. Sun X., Jones N.W., Gesick J.C., Xu L., Roberts G.W. // Appl. Catal. A: Gen. 2002. V. 231. № 1–2. P. 269.
14. Суша Л.Э., Бондарь П.Г., Гернет Д.В., Лелека В.Э. // АС СССР 264355. Январь. 1970.
15. Magoon E.F., Slauch L.H. // German patent 2154074. Apr. 1981.
16. Imperial Chemical Industries Ltd. // French patent 1489682. July. 1967.
17. Broecker F.J., Marosi L., Schroeder W., Schwarzman M. // German patent 2056612. Sep. 1979.
18. Tamura M., Yasui T. // Kogyo Kagaku Zasshi. 1969. V. 72. № 11. P. 2360.
19. Vasilev G. // Khim. Ind. (Sofia). 1971. V. 43. № 10. P. 440.
20. Ledakowicz S., Stelmachowski M., Chacuk A. // Chem. Eng. Process. 1992. V. 31. № 4. P. 213.
21. Ren F., Li H., Wang D., Wang J. // Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 2003. V. 48. № 2. P. 921.
22. Lee S., Berty J.M., Desitazu S., Gray J., Greene H.L., Ko M.K., Parameswaran V.R., Pelc F., Polasky M., Rangarajan R., Sawant A., Sivagnanam K. // EPRI-AP-4429, Research Project 2146-2. University of Akron. Feb. 1986.
23. Bieser A.L.Jr. // SciTech Connect. 1983 // http://www.science.gov/topicpages/y/yield+methanol+synthesis.html#
24. Broecker F.J., Schroeder W. // German patent 2026182. Dec. 1971.
25. Herbert R., Liebgott H. // German patent 1930702. Nov. 1974.
26. Broecker F.J., Schroeder W. // German patent 2026165. Dec. 1971.
27. Baron G., Bechtholdt H., Bratzler K., Liebgott H., Ehrhard E. // German patent 1300917. Aug. 1969.
28. Joergensen M.H., Riishede K. // German patent 2016596. Apr. 1979.
29. Akitomo U., Setsunobu A. // German patent 2165379. Jul. 1972.
30. Tamura M., Yasui T. // Kogyo Kagaku Zasshi. 1969. V. 72. № 10. P. 2195.
31. Кравченко Ф.Ф., Груздева А.Г., Чистозвонов Д.Б., Соболевский В.С., Азбель И.Я., Зуев А.А., Штейнберг Б.И. // АС СССР 219569. Июнь. 1968.
32. Канончук Т.И. // Хим. пром. Украины. 1969. Т. 6. № 1. С. 7.
33. Козлов Л.И., Маркина М.И., Семенова Т.А., Соболевский В.С., Черкасов Г.П., Чистозвонов Д.Б., Штейнберг Б.И. // АС СССР 269924. Май. 1970.
34. Jung K.T., Bell A.T. // Catal. Lett. 2002. V. 80. № 1–2. P. 63.
35. Lebarbier V.M., Dagle R.A., Kovaric L., Lizarago Adarme J.A., King D.L., Palo D.R. // Catal. Sci. Technol. 2012. V. 2. № 10. P. 2116.
36. Maj J., Colmenares C.A., Somorjai G.A. // J. Catal. 1985. V. 95. № 2. P. 385.
37. Poutsma M.L., Elek L.F., Ibarbia P.A., Risch A.P., Rabo J.A. // J. Catal. 1978. V. 52. № 1. P. 157.
38. Chinchin G.C., Mansfield K., Spencer M.S. // Chemtech. 1990. V. 20. № 11. P. 692.
39. Graaf G.H., Winkelman J.G.M., Stamhuis E.J., Beenackers A.A.C.M. // Chem. Eng. Science. 1988. V. 43. № 8. P. 2116.
40. Liu Y., Hanaoka T., Miyazawa T., Murata K., Okabe K., Sakanishi K. // Fuel Proc. Technol. 2009. V. 90. № 7–8. P. 901.
41. Haghtalab A., Nabipoor M., Farzad S. // Fuel Proc. Technol. 2012. V. 104. № 1. P. 73.
42. Buisson B., Donegan S., Wray D., Parracho A., Gamble J., Caze Ph., Jorda J., Guermeur C. // Chem. Today. 2009. V. 27. № 6. P. 12.
43. Мурзин Д.Ю., Мурзина Е.В., Токарев А.В., Миккола Ю.-П. // Электрохим. 2009. Т. 45. № 9. С. 1091.
44. Risponli G., Panariti N. Deep conversion of black oils with Eni slurry technology // http://www.worldenergy.org/documents/congresspapers/374.pdf.
45. Ishida T., Yanagihara T., Hamasaki A., Yokoyama T., Tokunaga M., Liu X., Ohashi H., Honma T., Oji H. // Appl. Catal. A: General. 2013. V. 458. № 1. P. 145.
46. Zhang X., Li Zh., Guo Q., Zheng H., Xie K. // Fuel Proc. Technol. 2010. V. 91. № 4. P. 379.
47. Kosek J., Ray W.H. // Rec. Progr. Gen. Proc. 1999. V. 69. № 13. P. 97.
48. Khadzhiev S.N., Kadiev Kh.M., Kadieva M.Kh. // Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 5. P. 323.
49. Ruthiya K.C., Van der Schaaf J., Kuster B.F.M., Schouten J.C. // Chem. Eng. J. 2003. V. 96. № 1–3. P. 55.
50. Ruthiya K.C., Van der Schaaf J., Kuster B.F.M., Schouten J.C. // Chem. Eng. Sci. 2004. V. 59. № 22–23. P. 5551.
51. Zhang J., Espinoza R.L., Mohedas S. // US patent 6914082. June. 2005.
52. Gomez-Sainero L.M., Seoane X.L., Tijero E., Arcoya A. // Chem. Eng. Sci. 2002. V. 57. № 17. P. 3565.
53. Chen P., Gupta P., Dudukovic M.P., Toseland B.A. // Chem. Eng. Sci. 2006. V. 61. № 19. P. 6553.
54. Chaudhari R.V., Rode C.V., Deshpande R.M., Jaganathan R., Leib T.M., Mills P.L. // Chem. Eng. Sci. 2003. V. 58. № 3–6. P. 627.
55. Lira A., Tailleur R.G. // Fuel. 2012. V. 97. № 1. P. 49.
56. Pollington S.D., Enache D.L., Landon P., Meenakshisundaram S., Dimitratos N., Wagland A., Hutchings G.J., Stitt E.H. // Catal. Today. 2009. V. 145. № 1–2. P. 169–175.

57. Hamoudi S., Sayari A., Belkacemi K., Bonneviot L., Larachi F. // Catal. Today. 2000. V. 62. № 4. P. 379.
58. Pintar A., Berčić G., Besson M., Gallezot P. // Appl. Catal. B: Envir. 2007. V. 47. № 3. P. 143.
59. Joshi J.B. // Chem. Eng. Sci. 2001. V. 56. № 21–22. P. 5893.
60. Fouarge L., Van Camp C. // US patent 8025847. Sept. 2011.
61. Qinglin Z., Lana I.G.D. // Chem. Eng. Sci. 1997. V. 52. № 21–22. P. 4187.
62. Heydenrych M.D., Nicolaidis C.P., Scurrill M.S. // J. Catal. 2001. V. 197. № 1. P. 49.
63. Choi Y., Soares J.B.P. // Canad. J. Chem. Eng. 2012. V. 90. № 3. P. 646.
64. Zhao X., Cheng P., Yang J., Xu X., Guo X., Niu L. // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. V. 51. № 2. P. 682.
65. Liu Ya., Hanaoka T., Miyazawa T., Murata K., Okabe K., Sakanishi K. // Fuel Proc. Technol. 2009. № 7–8. V. 90. P. 901.
66. Rorvik T., Mostad H., Ellestad O.H., Stocker M. // Appl. Catal. A: Gen. 1996. V. 137. № 2. P. 235.
67. Kantarcia N., Borakb F., Ulgena K.O. // Proc. Biochem. 2005. V. 40. № 7. P. 2263.
68. Rispoli G., Panariti N., Delbianco A., Meli S. // 20th World Energy Congress Rome. Nov. 2007.
69. Panariti N. // ERTC 12th Annual meeting. Barcelona. Nov. 2007.
70. Rispoli G., Sanfilippo D., Amoroso A. // World Heavy oil conference. Puerto la Cruz. Nov. 2009. Paper 359.
71. Deng Z., Wang T., Wang Z. // Chem. Eng. Sci. 2009. V. 64. № 22. P. 811.
72. Kosuke Aiuchi, Ryo Moriyama, Shohei Takeda, Shunji Kitada, Masaki Onozaki, Yukuo Katayama // Fuel Proc. Technol. 2007. V. 88. № 3. P. 325.
73. Зеленский В.Е. Автореф. дис. на соиск. ученой степ. канд. техн. наук: 05.17.08. С-Пб. Гос. Технол. Ин-т. С.-Пб. 2002. 25 с.
74. Khadzjev S.N., Krylova A.Yu., Kulikova M.V., Lyadov A.S., Sagitov S.A. // Petrol. Chem. 2013. V. 53. № 3. P. 152.
75. Sadeqzadeh M., Chambrey S., Piche S., Fongarland P., Khodakov A.Y., Luck F., Curulla-Ferre D., Bousquet J., Schweich D. // Catal. Today. 2013. V. 215. № 1. P. 52.
76. Botes F.G., Van de Loosdrecht J., Niemantsverdriet J.W. // Catal. Today. 2013. V. 215. № 1. P. 112.
77. Wang G., Zhang K., Liu P., Hui H., Tan Y. // J. Ind. Eng. Chem. 2013. V. 19. № 3. P. 961.
78. Sherwin M.B., Frank M.E. // Hydrocarbon Process. 1976. № 11. P. 122.
79. Sherwin M.B., Blum D. // Report of Chem. Systems. Electric Power Research Institute. EPRI-AF-693. Research Project 317-2. Nov. 1978.
80. Sherwin M.B., Blum D. // Final Report of Chem. Systems. Electric Power Research Institute. EPRI-AF-129., Research Project 317-2. Dec. 1979.
81. Heydorn E.C., Diamond B.W., Lilly R.D. // Final report. V. 2: Project performance and economics of "Air Products and Chemicals, Inc." and "Eastman Chemical Company" for U.S. Department of Energy and "Air Products Liquid Phase Conversion Company. L. P. June. 2003.
82. Air Products and Chemicals, Inc. // DOE Contract No. DE-AC22-85PC80007. Final Report. Feb. 1987.
83. Air Products and Chemicals, Inc. // DOE Contract No. DE-AC22-87PC90005. Topical Report. Feb. 1991.
84. Espino R.L., Pletzke T.S. // US patent 3888896. June. 1975.
85. Espino R.L., Pletzke T.S. // US patent 4031123. June. 1977.
86. Blum D.V., Gelbein A.P. // US patent 4537876. Aug. 1985.
87. Mednick R.L., Blum D.B. // US patent 4567204. Jan. 1986.
88. Bonnell L.W., Pietrantonio J.M. // US patent 4628066. Dec. 1986.
89. Bonnell L.W., Perka A.T., Roberts G.W. // US patent 4766154. Aug. 1988.
90. Brown D.M., Hsiung T.H., Rao P., Roberts G.W. // US patent 4801574. Jan. 1989.
91. Perka A.T., Hsiung Th.H., Klosek J., Moore R.B. // US patent 4946477. Aug. 1990.
92. Studer D.W., Schaub E.S. // US patent 5284878. Feb. 1994.
93. Cybulski A. // Catalysis Reviews: Science and Engineering. 1994. V. 36. № 4. P. 557.
94. Roberts G.W., Márquez M.A., Shawn McCutchen M. // Catal. Today. 1997. V. 36. № 3. P. 255.
95. Hamad A. A.-A. // A Thesis (degree of master of science). Submitted to the Office of the Graduate Studies of Texas A&M University. May. 1992. DOE/PC/89787-T4. DE92 016818.
96. Lee S., Parameswaran V. R., Wender I., Kulik C.J. // Fuel Sci. Technol. Int. 1989. V. 7. № 8. P. 1021.
97. Weimer R.F., Terry D. M., Stepanoff D. // Paper 25d. AICHE Ann. Meeting. New York. 1987.
98. Wedel W., Ledakowicz S., Deckewer W.D. // Chem. Eng. Sci. 1988. V. 43. № 8. P. 2169.
99. Gusi S., Trifiro F., Vaccari A., Del Piero G. // J. Catal. 1985. V. 94. № 1. P. 120.
100. Lee S., Berty J.M., Greene H.L., Desirazu S., Ko M.K., Parameswaran V.R., Sawant A. // Electric Power Institute. EPRI AP-3825-SR. Proceedings. Ninth Annual EPRI Contrzctor's Conference on Coal Liquefaction. Palo Alto. May. 1984.
101. Lee S., Parameswaran V.R., Sawant A.W., Ko M.K. // Interim Report. EPRI AP-5758. 1986.
102. Lee S., Parameswaran V.R., Sawant A.W. // Interim Report. EPRI AP-5758, April 1988.
103. Parameswaran V.R., Lee S. // Energy & Fuels. 1987. № 1. P. 217.
104. Parameswaran V.R., Godate M.R., Lee B.G., Lee S. // Fuel Sci. Technol. 1991. V. 9. № 6. P. 695.
105. Herman R.G., Klier K., Simmons G.W., Finn B.P., Bulko J.B., Kobylinski T.P. // J. Catal. 1979. V. 56. № 3. P. 407.
106. Lewnard J.J., Hsiung T.H. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1987. V. 38. № 1. P. 141.
107. Krishnan C., Elliot J.R., J.M. Berty // Ind. Eng. Chem. Res. 1991. V. 30. № 7. P. 1413.
108. Roberts G.W., Brown D.M., Hsiung T.H., Lewnard J.J. // Ind. Eng. Chem. Res. 1993. V. 32. № 8. P. 1610.
109. Brown D.M., Gottier G.N., Upadhye R.S., Bauer J.V., Cilen N.A., Markiewicz // Inst. Chem. Eng. Symp. Ser. 1984. V. 87. № 5. P. 699.
110. Weimer R.F., Terry D.M., Stepanoff P. // AICHE Annual Meeting. New York. Nov. 1987.
111. Kotowski W. // Kem. Ind. 1981. V. 30. № 12. P. 705.

112. *Kotowski W., Decker W.-D., Ledakowicz S.* // *Chemia Stosowana* (Polish). 1986. V. 30. № 3. P. 383.
113. *Vijayaraghavan P.* // *Fuel Sci. Technol. Int.* 1993. V. 11. № 10. P. 1459.
114. *Krishnan C., Elliot J.R., Berty J.M.* // *Chem. Eng. Commun.* 1991. V. 105. № 1. P. 155.
115. *Cornthwaite D.* // UK patent 1296212. Nov. 1972.
116. *Shimomura K., Ogawa K., Oba M., Kotera Y.* // *J. Catal.* 1978. V. 52. № 1. P. 191.
117. *Itoh H., Saito T., Shibue T., Kikuchi E.* // *Chem. Lett.* 1989. № 1. P. 141.
118. *Itoh H., Saito T., Shibue T., Kikuchi E.* // *Chem. Lett.* 1989. № 3. P. 699.
119. *Liaw B.J., Chen Y.Z.* // *Appl. Catal. A: General.* 2001. V. 206. № 2. P. 245.
120. *Wei Huang, Linmei Yu, Wenhui Li, Zhili Ma.* // *Front. Chem. Eng. in China.* 2010. V. 4. № 4. P. 472.
121. *Rittermeier A.* Dissertation zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften. Ruhr-Universität Bochum. Lehrstuhl für Chemie und Biochemie. 2010.
122. *Vukojevic' S., Trapp O., Grunwald J.-D., Kiener K., Schüth F.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. № 48. P. 7978.
123. *Schröter M.K., Khodeir L., Hambrock J., Löffler E., Muhler M., Fischer R.A.* // *Langmuir.* 2004. V. 20. № 22. P. 9453.
124. *Schröter M.K., Khodeir L., Van den Berg M.W.E., Nikov T., Cokoja M., Miao S., Grünert W., Muhler M., Fischer R.A.* // *Chem. Commun.* 2006. № 23. P. 2498.
125. *Fischer R., Fischer R., Schröter M.K., Cokoja M., Muhler M., Khodeir L.* // WP patent, WO 2007/110176. Oct. 2007.
126. *Fischer R., Fischer R., Schröter M.K., Muhler M., Miao S.* // WP Patent, WO 2009/000526. Sep. 2009.
127. *Rittermeier A., Miao S., Schröter M.K., Zhang X., Van den Berg M.W.E., Kundu S., Wang Y., Schimpf S., Löffler E., Fischer R.A., Muhler M.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. № 11. P. 8358.
128. *Studer D.W., Henderson J.L., Hsiung T.H., Brown D.M.* // *Proceeding Fourteen Annual EPRI Contractor's Conference on Fuel Science.* Palo Alto. May. 1987.
129. *Hsiung T.H., Golden T.C., Underwood R.P.* // DOE Contractor's Conf. Indirect Liquefaction. Review Meeting. Pittsburgh. Nov. 1988.
130. *Lewnard J.J., Hsiung T.H.* // 10th North American Catalysis Soc. Meeting. San Diego. May. 1987.
131. *Lewnard J.J., Hsiung T.H., White J.F., Brown D.M.* // *Chem. Eng. Sci.* 1990. V. 45. № 8. P. 2735.
132. *Roberts G.W., Diccianni N.K., Klosek J.* // *Proceeding. Coal Gasification and synthetic fuels for power generation.* San Francisco. Apr. 1985.
133. *Roberts G.W., Brown D.M., Hsiung T.H., Lewnard J.J.* // *Chem. Eng. Sci.* 1990. V. 45. № 8. P. 2710.
134. *Roberts G.W., Brown D.M., Hsiung T.H., Lewnard J.J.* // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1991. V. 68. № 3. P. 351.
135. *Studer D.W., Henderson J.L., Hsiung T.H., Brown D.M.* // DOE Indirect Liquefaction Contractor's Review Meeting. Pittsburgh. Nov. 1989.
136. *Studer D.W., Holley E.P., Hsiung T.H., Mednick R.L.* // 1987 DOE Indirect Liquefaction Contractor's Review Meeting. Pittsburgh. Dec. 1987.
137. *Studer D.W., Brown D.M.* // 16th Int. Conf. Coal and Slurry Technologies. Clearwater. FL. Apr. 1991.
138. *Sawant A.V., Ko M.K., Parameswaran V., Lee S., Kulik C.J.* // *Fuel Sci. Technol. Int.* 1987. V. 5. № 1. P. 77.
139. *Underwood R.P.* // Topical report (for US Department of Energy. Contract DE-AC22-90PC89865). Jan. 1993 // DOE/PC/89865-T7 (DE93013075).
140. *Roberts G.W., Márquez M.A., Haney C.A.* // *Appl. Catal. A: General.* 1999. V. 183. № 2. P. 395.
141. *Zhang K., Zhao Yu.* // *Chem. Eng. Sci.* 2006. V. 61. № 5. P. 1459.
142. *Liu Z., Tierney J.W., Shah Y.T., Wender I.* // *Fuel Proc. Technol.* 1988. V. 18. № 1. P. 185.
143. *Zhao Yu., Huang Zh., Zhang K., Li Sh.* // *Fuel Proc. Technol.* 2007. V. 88. № 1. P. 137.
144. *Sapienza R.S., Slegeir W.A., O'Hare T.E., Mahajan D.* // US patent 4614749. Sep. 1986.
145. *Sapienza R.S., Slegeir W.A., O'Hare T.E., Mahajan D.* // US patent 4619946. Oct. 1986.
146. *Sapienza R.S., Slegeir W.A., O'Hare T.E., Mahajan D.* // US patent 4623634. Nov. 1986.
147. *Ohyama S.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 1999. V. 180. № 1–2. P. 217.
148. *Ohyama S., Kishida H.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 1998. V. 172. № 1–2. P. 241.
149. *Gormley R.J., Rao V.U.S., Soong Y.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 1992. V. 87. № 1. P. 81.
150. *Марчиона М., Лами М., Анчиллотти Ф.* // RU патент 1797605. Февраль. 1993.
151. *Liu Z., Tierney J.W., Shah Y.T., Wender I.* // *Fuel Proc. Technol.* 1989. V. 23. № 1. P. 149.
152. *Zhang K., Song H., Sun D., Li Sh., Yang X., Zhao Yu., Huang Z., Wu Yu.* // *Fuel.* 2003. V. 82. № 2. P. 233.
153. *Sakaiya Y., Fan L., Fujimoto K.* // *J. Jpn. Petr. Inst.* 1998. V. 41. № 3. P. 354.
154. *Fan L., Sakaiya Y., Fujimoto K.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 1999. V. 180. № 1. P. L11.
155. *Prasert Reubroycharoen, Tetsuji Yamagami, Tharapong Vitidsant, Yoshiharu Yoneyama, Motoaki Ito, Noritatsu Tsubaki* // *Energy & Fuel.* 2003. V. 17. № 4. P. 817.
156. *Zhao T.Sh., Zhang K., Chen X., Ma Q., Tsubaki N.* // *Catal. Today.* 2010. V. 149. № 1. P. 98.
157. *Reubroycharoen P., Vitidsant T., Yoneyama Y., Tsubaki N.* // *Catal. Today.* 2004. V. 89. № 4. P. 447.
158. Development of highly efficient methanol synthesis process with new catalysts. Spotlight // www.nssmc.com/en/tech/report/nsc/pdf/n9219.pdf.
159. *Beenackers A.A.C.M., Graaf G.H., Joosten G.E.H.* // *Recent Trends in Chemical Reaction Engineering (Kulkarni B.D., Mashelkar R.A., Sharma M.M., eds.).* Wiley Eastern Ltd. New Delhi. 1987. P. 45.
160. *Graaf G.H., Stamhuis E.J., Beenackers A.A.C.M.* // *Chem. Eng. Sci.* 1988. V. 43. № 12. P. 3185.
161. *Dybkjaer I.B.* // ASI-NATO Conference on Chem. React. Design Technol. London. Ontario. Canada. Jun. 1985. P. 795.
162. *Matulewicz E.R.A.* Kinetics and spectroscopic investigations of propene methathesis and methanol synthesis. Dissertation. University of Amsterdam. 1984.
163. *Ledakowicz S., Fang Li-Kang, Kotowski W., Decker W.-D.* // *Erdöl Kohle* (German). 1984. V. 37. № 10. P. 462.

164. *Vijayaraghavan P., Lee S.* // Fuel Sci. Technol. Int. 1996. V. 14. № 5. P. 695.
165. *Lee S.* Methanol synthesis technology. CRC Press, Inc. Boca Raton. FL. 1990.
166. *Vijayaraghavan P., Lee S.* // Fuel Sci. Technol. Int. 1994. V. 12. № 9. P. 1221.
167. *Vijayaraghavan P., Lee S.* // Proceedings of the Clean Air/Clean Fuel symposium, AIChE. New Orleans. LA. 1992.
168. *Vijayaraghavan P., Lee S.* // Fuel Sci. Technol. Int. 1994. V. 12. № 2. P. 243.
169. *Setinc M., Levec J.* // Chem. Eng. Sci. 2001. V. 56. № 21–22. P. 6081.
170. *Zhang K., Qi N., Jin J., Lu L. Ch., Zhang H.* // Fuel. 2010. V. 89. № 7. P. 1361.
171. *Liu M., Zhang T., Wang T., Yu W., Wang J.* // Chem. Eng. J. 2008. V. 139. № 3. P. 523.
172. *Jin Y., Wang T.F., Wang J.F., Zhang T.W.* // CN patent 1199722. May. 2005.
173. *Wang T., Wang J., Jin Y.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. № 18. P. 5824–5847.
174. *Sun S., Zin C., Wei W., Bao X.* // Powd. Technol. 2006. V. 169. № 3. P. 201.
175. *Liu M., Zhang T., Wang T., Yu W., Wang J.* // Chem. Eng. Sci. 2007. V. 62. № 24. P. 7098.
176. Keshav Chandrashekar Ruthiya. Mass transfer and hydrodynamics in catalytic slurry reactors. – Proefschrift. Apr. 2011 // <http://www.alexandria.tue.nl/extra2/200510672.pdf>.
177. *Coselli Vasco de Toledo E., Leite de Santana P., Regina Wolf Maciel M., Filho R. M.* // Chem. Eng. Sci. 2001. V. 56. № 21–22. P. 6081.
178. *Stefoglo E.F., Zhukova O.P., Kuchin I.V.* // Catal. Today. 2001. V. 66. № 2–4. P. 397.
179. *Klenov O.P., Noskov A.S.* // Chem. Eng. J. 2011. V. 176–177. № 1. P. 75.
180. *Rezende M.C.A.F., Costa C.B.B., Costa A.C., Maciel M.R.W., Filho R.M.* // Chem. Eng. Science. 2008. V. 63. № 2. P. 330.
181. *Wang J., Rayford G. Anthjny, Akgerman A.* // Comput. Chem. Eng. 2005. V. 29. № 11–12. P. 2474.
182. *Bakopoulos A.* // Chem. Eng. Science. 2006. V. 61. № 2. P. 538.
183. *Hu L., Wang X., Yu G., Wang F., Yu Z.* // Chem. Eng. Technol. 2008. V. 31. № 1. P. 33.
184. *Tsao T.R., Rao P.* // Electric Power Research Institute. EPRI AP-5043-SR. Proceedings. Eleventh Annual EPRI Contractor's Conference on Clean Liquid and Solid Fuels. Palo Alto. May. 1987.
185. *Lee B.G., Lee S., Kulik C.J.* // Fuel Sci. Technol. Int. 1991. V. 9. № 5. P. 587.
186. *Lee S., Lee B.G., Perameswaran V.R.* // Electric Power Institute. Proceedings. Thirteenth Annual EPRI Contractor's Conference on Clean Liquid and Solid Fuels. Palo Alto. Jan. 1989.
187. *Perameswaran V.R., Lee S., Wender I.* // Fuel Sci. Technol. Int. 1989. V. 7. № 7. P. 899.
188. *Islam K.A., Earl W.B.* // Can. J. Chem. Eng. 1990. V. 68. P. 702.
189. *Bhatt B.L., Golden T.C., Hsiung T.H.* // Separat. Sci. Technol. 1991. V. 26. № 12. P. 1559.
190. *Bhatt B.L., Hsiung T.H., Brown D.M.* // 12th North American Meeting of the Catalytic Society. Lexington. KY. May. 1991.
191. *Brown D.M., Hsiung T.H., Rao P., Greene M.I.* // Electric Power Research Institute. Proceedings. Tenth Annual EPRI Contractor's Conference on Clean Liquid and Solid Fuels. Palo Alto. Apr. 1985.
192. *Golden T.C., Hsiung T.H., Snyder K.E.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1991. V. 30. № 3. P. 502.
193. *Karwacki E.J., Brown D.M., Anewalt M.R.* // Am. Chem. Soc. Meeting. Philadelphia. Aug. 1984.
194. *Lee S., Sawant A., Parameswaran V.R., Sullivan T.* // Electric Power Research Institute. Proceedings. Tenth Annual EPRI Contractor's Conference on Clean Liquid and Solid Fuels. Special Report EPRI AP-4253-SR. Palo Alto, 1985.
195. *Lee S., Lee B.G., Kulik C.J.* // Fuel Sci. Technol. Int. 1991. V. 9. № 8. P. 977.
196. *Sawant A.V., Lee S., Kulik J.C.* // Fuel Sci. Technol. Int. 1988. V. 6. № 2. P. 151.
197. *Sawant A.V., Lee S., Foss A.* // Fuel Sci. Technol. Int. 1988. V. 6. № 5. P. 569.
198. *Bhatt B.L., Heydom E.C., Tijm P.J.A., Komosky R.M.* Direct applications of stabilized methanol from the liquid phase methanol (LPMEOH) process. 1999 // <http://academic.research.microsoft.com/Publication/60679900>.
199. Чернышев А.К., Даут В.А., Сурба А.К., Сиротин А.В., Куницкий В.Я., Махлай В.Н., Татарышкин М.В., Чернышев К.А. (под общей ред. В. А. Даута). Метанол: свойства, производство, применение. Т. II. – Междунар. научно-информ. компания “Инфохим”. Москва. 2011.
200. *Philips S.D., Tarud J.K., Bidy M.J., Dutta A.* Gasoline from wood via integrated gasification, synthesis, and methanol-to-gasoline technologies. SciTech Connect. Jan. 2011 // <http://www.science.gov/topicpages/y/yield+methanol+synthesis.html#>
201. *Ольховский Г.Г., Тумановский А.Г.* // Теплоэнергетика. 2003. № 9. С. 7.
202. *Lackner K.S., Ziocck H.-J.* // VGB Power Tech. Int. Ed. 2001. V. 81. № 12. P. 57.
203. *Pellegrini L.A., Soave G., Gamba S.* // Appl. Energy. 2011. V. 88. № 12. P. 4891.