Московская государственная академия

тонкой химической технологии

им. М. В. Ломоносова

каф. Общая химическая технология.

Курсовая работа на тему:

##### Производство Метанола

Вариант № 3.

студент: Рудакова Е.В.

группа: М-32

преподаватель: Сафонов

Москва 2000г.

## 1.

Метанол (метиловый спирт) является одним из важнейших по значению и масштабам производства органическим продуктом, вы­пускаемым химической промышленностью. Впервые метанол был найден в древесном спирте в 1661 г., но лишь в 1834 г. был выде­лен из продуктов сухой перегонки древесины Думасом и Пелиготом. В это же время была установлена его химическая формула. I v Способы получения метилового спирта могут быть различны:

сухая перегонка древесины, термическое разложение формиатов, гидрирование метилформиата, омыление метилхлорида, каталити­ческое неполное окисление метана, каталитическое гидрирование .окиси и двуокиси углерода.

До промышленного освоения каталитического способа метанол получали в основном сухой перегонкой древесины. «Лесохимиче­ский метиловый спирт» загрязнен ацетоном и другими трудноотделимыми примесями. В настоящее время этот метод получения метанола практически не имеет промышленного значения. По при­чинам технического и главным образом экономического характера промышленное развитие получил метод синтеза метанола из окиси углерода и водорода.

В 1913 г. был разработан синтетический способ получения мета­нола из окиси углерода и водорода на цинк-хромовом катализа­торе при давлении 250—350 кгс/см2. Позднее, в 1923 г. этот про­цесс был осуществлен в Германии в промышленном масштабе и в дальнейшем интенсивно развивался и совершенствовался.

История развития отечественного промышленного синтеза ме­танола началась в 1934 г. выпуском ~30 т/сут. метанола на двух небольших агрегатах Новомосковского химического комбина­та. Сырьем для производства метанола служил водяной газ, полу­ченный газификацией кокса. В настоящее время основное количе­ство метанола вырабатывается на базе природного газа. Процесс синтеза осуществляется при 250—300 кгс/см2 и 380 °С.

В соответствии с Директивами XXIV съезда КПСС об ускорен­ном развитии химической промышленности и расширении ассортимента химической продукции производство метанола, являющее­ся в настоящее время крупнотоннажным производством, растет бурными темпами.

Выпуск метанола за указанный период значительно превышал темпы роста производства многих продуктов химической промыш­ленности. Увеличение выпуска метанола проводилось путем интен­сификации процесса, расширения существующих и строительства новых производств. В дальнейшем выпуск будет расти в резуль­тате строительства крупных однолинейных установок с использо­ванием турбоциркуляционных компрессоров вместо поршневых машин и применения новых катализаторов, позволяющих проводить процесс при относительно низком давлении (50—150 кгс/см2).'" \/ Бурный рост производства метанола обусловлен постоянно воз­растающим многообразием сфер его применения. .Метанол являет­ся сырьем для получения таких продуктов как формальдегид (око­ло 50% от всего выпускаемого метанола), синтетический каучук (~11%), метиламин (^'9%), а также диметилтерефталат, метилметакрилат, пентаэритрит, уротропин. Его используют в производ­стве фотопленки, аминов, поливинилхлоридных, карбамидных и ионообменных смол, красителей и полупродуктов, в качестве рас­творителя в лакокрасочной промышленности. В большом количе­стве метанол потребляют для получения различных химикатов, например хлорофоса, карбофоса, хлористого и бромистого метила и различных ацеталей.

Предприятия по выпуску метанола размещены в различных эко­номических районах страны, поэтому и виды используемого сырья различны. Наиболее дешевый метанол получают при использова­ния в качестве сырья природного газа. Это и стимулирует перевод предприятий метанола на природный газ.

Несмотря на достигнутые успехи, производство метанола про­должает совершенствоваться. Разрабатываются более активные и селективные катализаторы, а также совершенствуются цинк-хромо­вые катализаторы, методы получения и подготовки исходного тех­нологического газа, аппаратурное оформление процесса. Более полно используется тепло, выделяющееся при синтезе метанола. Разрабатываются технологические схемы на основе прогрессив­ной техники. Новые мощные агрегаты синтеза метанола производи­тельностью до 30 тыс. т/г в энергетическом отношении будут автономны—для ведения процесса практически не потребуется подводить извне энергию и пар. Одновременно с созданием круп­ных одноагрегатных установок с использованием низкотемператур­ных катализаторов в мировой практике имеются примеры создания крупных агрегатов, работающих при высоком давлении (250— 350 кгс/см2). Однако в мировой и отечественной практике ввиду технико-экономических преимуществ намечается развитие схем производства метанола при низком давлении 50—150 кгс/см2.

# 2. Характеристика сырья.

### СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАНОЛА.

Технологический исходный газ для синтеза метанола получается в результате конверсии (превращения) углеводородного сырья:

природного газа, синтез-газа после производства ацетилена, коксового газа, жидких углеводородов (нефти, мазута, легкого каталитического крекинга) и твердого топлива (угля, сланцев).

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

СО + 2Н2-;—>- CH3OH

В исходном газе отношение водорода к окиси углерода должно составлять 2:1, то есть теоретически необходимо, чтобы газ содер-жал 66,66 объемн.% H2 и 33,34 объемн.% СО. В производственных условиях синтез метанола осуществляют по циркуляционной схеме при отношении H2 : СО в цикле выше стехиометрического. Поэтому необходимо иметь избыток водорода в исходном газе, т. е.отношение H2 : CO в нем обычно поддерживают в пределах 1,5—2,25.

При содержании значительных количеств двуокиси углерода в исходном газе отношение реагирующих компонентов целесообразно выражать соотношением (H2—CO2) : (CO+CO2). Это соотношение .учитывает расход водорода на реакции восстановления окиси и двуокиси углерода. В исходном газе оно должно быть несколько выше стехиометрического для обеих реакций и равно 2,15—2,25. Величина соотношения (H2—CO2) : (СО+СО2) не определяет концентрации двуокиси углерода в исходном газе. Количество СО2 может быть различным в зависимости от метода получения газа, . также условий синтеза (давление, температура, состав катали­затора синтеза метанола) и изменяется от 1,0 до 15,0 объемн.%. Природный и попутный газы представляют наибольший интерес как с экономической точки зрения, так и с точки зрения конструк­тивного оформления процесса подготовки исходного газа (конвер­сия, очистка и компримирование). Кроме того, они содержат меньше нежелательных примесей, чем газы, полученные газифика­цией твердого топлива.

Состав природного газа в зависимости от месторождения раз­личен. Основным компонентом природного газа является метан;

наиболее значительно меняется содержание гомологов метана (этан, пропан, бутан) и инертных газов, что видно из табл. 3. ,

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

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

При использовании в качестве сырья для получения исходного газа твердого топлива (кокса и полукокса) последнее подвергают с газификации водяным паром. Кроме кокса, газификации могут Е подвергаться антрацит, сланцы, бурые угли, мазут и нефть. Процессы газификации проводят при атмосферном или при повышенном давлении. По технологическим принципам процессы газифика­ции разделяют на циклические и непрерывные. Получение исходного газа таким способом в настоящее время устарело. Отметим лишь, что практически при любом режиме газификации отношение Н2: СО в конвертированном газе меньше теоретического. Поэтому часть газа после очистки от примесей направляют на конверсию окиси углерода водяным паром.

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

# 3. Характеристика целевого продукта.

### СВОЙСТВА МЕТАНОЛА И ЕГО ВОДНЫХ РАСТВОРОВ.

Метиловый спирт, метанол СНзОН является простейшим пред­ставителем предельных одноатомных спиртов. В свободном со­стоянии в природе встречается редко и в очень небольших количе­ствах (например, в эфирных маслах). Его производные, наоборот, содержатся во многих растительных маслах (сложные эфиры), природных красителях, алкалоидах (простые эфиры) и т. д. При обычных условиях это бесцветная, легколетучая, горючая жидкость,. иногда с запахом, напоминающим запах этилового спирта. На организм человека метанол действует опьяняющим образом и яв­ляется сильным ядом, вызывающим потерю зрения и, в зависимо­сти от дозы, смерть.

Физические характеристики метанола при нормальных условиях. следующие:

Молекулярный вес ............ 32,04

Плотность, г/см8 ............. 0,8100

Вязкость, мПа-с ............. 0,817

Температура кипения, °С ......... 64,7

Температура плавления, °С ........ —97,68

Теплота парообразования, ккал/моль .... 8,94

Теплота сгорания, ккал/моль

жидкого ............... 173,65

газообразного............. 177,40

/

Плотность и вязкость метанола уменьшаются при повышении? температуры таким образом:

—40 °С —20 °С О °С 20 °С 40 °С 60 °С

Плотность, г/см3 ....... 0,8470 0,8290 0,8100 0,7915 0,7740 0,7555.

Вязкость, мПа.с. ...... 1,750 1,160 0,817 0,597 0,450 0,350

Метанол при стандартных условиях имеет незначительное дав­ление насыщенных паров. При повышении температуры давление насыщенных паров резко увеличивается".' Так, при увеличении температуры с 10 до 60 °С давление насыщенных паров повы­шается от 54,1 до 629,8 мм рт. ст., а при 100 °С оно составляет 2640 мм рт. ст. углеводородами. Он хорошо поглощает пары воды, двуокись угле­рода и некоторые другие вещества.

Следует указать на способность метанола хорошо растворять большинство известных газов и паров. Так, растворимость гелия, неона, аргона, кислорода в метаноле при стандартных условиях выше, чем растворимость их в ацетоне, бензоле, этиловом спирте, циклогексане и т. д. Растворимость всех этих газов при разбавле­нии метанола водой уменьшается/ Высокой растворимостью газов широко пользуются в промышленной практике, применяя метанол и его растворы в качестве поглотителя для извлечения примесей из технологических газов.

Свойства растворов метанола в смеси с другими веществами значительно отличаются от свойств чистого метилового спирта. Интересно рассмотреть изменение свойств системы метанол—во­да. Температура кипения водных растворов метанола закономерно увеличивается при повышении концентрации воды и давления (см. Приложение, стр. 114). Температура затвердевания растворов по мере увеличения концентрации метанола понижается: —54 °С при содержании 40% СНзОН и —132°С при 95% СНзОН.

Плотность водных растворов метанола увеличивается при по­нижении температуры и почти равномерно уменьшается с увеличе­нием концентрации метанола от плотности воды до плотности ''спирта при измеряемой температуре (см. Приложение, стр. 114). Зависимость вязкости от концентрации метанола имеет при всех исследованных температурах максимум при содержании СНзОН около 40%. В точке максимума вязкость раствора больше вязко­сти чистого метанола.

! Метанол смешивается во всех отношениях со значительным числом органических соединений. Со многими из них он образует азеотропные смеси — растворы, перегоняющиеся без изменения состава и температуры кипения, т. е. без разделения; К настояще­му времени известно свыше 100 веществ, в числе которых имеются и соединения, обычно присутствующие в метаноле-сырце. К этим веществам, например, относятся ацетон, метилацетат, метилэтилкетон, метилпропионат и некоторые другие. Необходимо отметить, что азеотропные смеси с содержанием таких соединений, как ме-тилэтилкетон, метилпропионат, пропилформиат, изобутилформиат и ряд других имеют температуру кипения, близкую к температуре кипения чистого метанола (62—64,6 °С).

'Метанол сочетает свойства очень слабого основания и еще бо­лее слабой кислоты, что обусловлено наличием алкильной и гидро-ксильной групп. При окислении метанола кислородом в присутст­вии катализатора образуется формальдегид:

СНзОН + 0,5СО2 ——»- НСНО + Н2О

На этой реакции основан широко применяемый в промышлен­ности метод получения формальдегида, который используют в про­изводстве пластических масс. При действии щелочей металловводород гидроксильной группы метанола замещается с образова­нием алкоголята

2СНзОН + 2Na ——> 2CH3ONa + 2Н2

который стоек только в отсутствие воды, так как вода омыляет его до метанола и щелочи:

СНэОNa + Н2О ——»- СНзОН + NaOH

С аммиаком метанол образует метиламины:

СНзОН + NH3 ——> CH3NH2 + Н2О

СНзОН + СНзNН2 ——**>** (CH3)2­NH2 + Н2О

CH3OH + (СНз)2NH2 ——> (СН3)3NH2 + Н2О

Эти реакции протекают в паровой фазе в присутствии катали­заторов при 370—400 °С и повышенных давлениях..

Дегидратацией на катализаторе при повышенных температурах получают диметиловый эфир:

2СН3ОН ——> (СНз)2О + Н2О

При взаимодействии метанола и минеральных кислот образуют­ся сложные эфиры. .Этот процесс называется этерификацией, и его широко используют в промышленной практике для получения раз­личных метиловых эфиров — метилхлоридов, метилбромидов, метилнитратов, метилсульфатов и др.:

СНзОН + H2SO4 ——>- СНзSОзОН + Н2О

Органические кислоты также реагируют с метанолом с образо­ванием сложных эфиров:

СНзОН + СНзСООН ——> СНзСООСНз + Н2О

**4. Физико-химическое обоснование основных процессов производства целевого продукта**.

.

**Равновесие реакции образования метанола.** Процесс получения метанола основан на взаимодействии водорода и окиси углерода:

2Н2 + СО ↔ СНзОН + 21,67 ккал

Реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлениях.

В соответствии с законом действующих масс скорость любой химической реакции пропорциональна произведению концентраций

реагирующих веществ. Тогда скорости прямой и обратной реакций выразятся уравнениями

υ1 = k1 [Н2]2 [СО] υ2 = к2 [СНзОН]

где [Hz], [СО] и [СНзОН]—концентрации водорода, окиси углерода и метанола; k1, kz—константы скорости прямой и обратной реакций, значения которых зависят от температуры/

При условии равновесия скорости прямой и обратной реакций становятся равными

k1 [Н2]2 [СО] = к2 [СНзОН] откуда:



где К—константа равновесия реакции.

Значение константы равновесия необходимо для расчета рав­новесного выхода метанола. Равновесный выход—это теоретиче­ский максимальный выход метанола, который может быть получен из водорода и окиси углерода, .взятых при данных концентрациях, температуре и давлении процесса. Константу равновесия можно определить как теоретическим, так и экспериментальным путем.

Константа равновесия может быть представлена в различных единицах измерения.

Давление. В технических расчетах обычно пользуются выражением константы равновесия через парциальное давление компонентов.

.

При повышении давления и понижении температуры равновесие сдвигается в сторону увеличения выхода метанола. В промышленных условиях синтез метанола осуществляется из газовой смеси, содержащей кроме водорода и окиси углерода так­же двуокись углерода. Поэтому при расчете равновесия синтеза метанола из смеси газов Н2—СО—COz необходимо учитывать сле­дующую реакцию:

СО2 + Н2(г)—> СО + Н2О — 9,8 ккал ;

Равновесный выход метанола, степень превращения окиси и двуокиси углерода в значительной мере меняются в зависимости от давления, температуры, отношения Н2: СО и содержания дву­окиси углерода в газе. Влияние давления и температуры на рав­новесный выход метанола определено для следующего состава га­за: 1,25 объемн.% СОа; 10,6 объемн.% СО; 74,2 объемн.% Нд;-13,95 объемн.% (CH4+Nz).

Давление. При повышении давления выход метанола почти прямо пропорционально увеличивается и резко возрастает степень превращения окиси/и двуокиси углерода (при 380°С):

Давление, кгс/см2 .......... 50 100 200 300 400

Выход СНэОН, объемн. %...... 0,37 1,56 5,54 9,31 11,68

Следует заметить, что с увеличением давления более резкий рост равновесного выхода метанола наблюдается при повышенных температурах. Так, при изменении давления от 50 до 300 кгс/см5 равновесный выход метанола при 280 °С увеличивается в 2,4 раза а дри 380 °С — в 2,3 раза (отношение Hz : СО =4 : 1).

Температура. С повышением температуры равновесный выход

метанола понижается. Наиболее резкое понижение наблюдается при температурах выше 340°С. В этих условиях (при 300 кгс/см2) начинает снижаться степень превращения окиси и двуокиси угле рода в метанол, причем более резко окиси углерода:

Температура, °С ....... 250 300 340 360 380 400

Выход метанола, объемн. %. . 15,44 14,81 12,88 11,37 9,31 7,40 Степень превращения, %

СО ........... 99,75 97,20 87,52 78,96- 66,19 53,29

СОз ........... 98,00 89,80 77,00 71,50 66,61 64,00

При давлении 50 кгс/см2 и повышении температуры от 180 дс 300 °С равновесный выход метанола снижается более чем в 7 pa;

(отношение Н2 :СО=3,6, содержание двуокиси углерода 6,0 объемн. %). При этом степень превращения окиси и двуокиси углеро­да в метанол уменьшается с 75,3 до 14,6%.

При повышении отношения На: СО степени превращения окиси и двуокиси углерода возрастают, причем сте­пень превращения СО2 в большей мере, а равновесный выход ме­танола снижается. Влияние отношения На : СО на равновесны? выход метанола определено для такого состава газа: 1,25 объемн.% С02; 84,8 объемн. %); 13,95 объемн. % (CI^+Nz). При 300 кгс/см2 и 380 °С равновесный выход метанола и степень пре­вращения окислов углерода в зависимости от отношения Нг: СО меняются следующим образом:

Отношение На:СО . ......... 2 4 8 10 14

Выход СНдОН, объемн. %,..... 17,25 13,80 8,39 7,05 5,40

Степень превращения, %

СО ............... 44,50 60,39 66,85 67,80 67,97

СОа .............. 19,50 45,71 70,52 76,15 82,39

\При увеличении содержания окиси углерода в газе, т. е. умень­шении отношения На: СО, равновесный выход метанола возрастает пропорционально при 50 кгс/см2 и 6 объемн. % СОз). Так, при 8 объемн. % СО, равновесный выход метанола составляет 5,71 объ­емн. %, при 16 объемн. % СО—11,41 объемн. %, а при 24 объ­емн, % СО—16,82 объемн. % СНзОН.

Двуокись углерода. Реакция восстановления двуокиси углерода водородом до окиси углерода в промышленных условиях синтеза метанола протекает практически до равновесного состояния, и пре­небрегать ею при расчете равновесных выходов метанола нельзя. 'При повышении содержания двуокиси углерода в газе равновесный выход метанола меняется незначительно. Степень превращения

окислов углерода в метанол при этом снижается с 42,2% при 6 обьемн.% СО2 до 32,7% при 12 объемн.% СО2.

Инертные компоненты. В промышленных условиях синтез ме­танола протекает в присутствии инертных к данному процессу га­зов (метан, азот). Они в реакции не участвуют и не оказывают прямого влияния на равновесие реакции образования метанола. Однако наличие их в газе снижает парциальное (эффективное) давление реагирующих веществ, что ведет к уменьшению равно­весного выхода метанола. Поэтому концентрацию инертных компо­нентов необходимо поддерживать на минимальном уровне.

На основании изложенного следует отметить, что синтез мета­нола на цинк-хромовом катализаторе, который работает при 360—380 °С, целесообразно проводить только при давлениях выше 200 кгс/см2. На низкотемпературных катализаторах, эксплуати­руемых в температурном интервале 220—280°С, возможна работа при давлениях ниже 100 кгс/см2, причем, чем ниже температура, тем ниже может быть и давления синтеза.

**Кинетика синтеза метанола.** В гомогенных условиях (без ка­тализатора) скорость взаимодействия окиси углерода и водорода ничтожно мала, и получить метанол в больших количествах невозможно. Для увеличения скорости реакции взаимодействия исходных компонентов используют вещества, которые, способствуя уско­рению процесса, сами к концу реакций остаются химически неизменными. Для оценки этого ускорения, или иначе активности катализатора, необходимо знать скорость химического взаимодействия реагирующих компонентов. Если реакция протекает в гомогенных условиях, то скорость ее зависит от температуры, дав­ления и концентрации реагирующих веществ. В гетерогенном, каталитическом процессе скорость реакции будет определяться также типом катализатора и состоянием его поверхности. Синтез метанола является гетерогенным каталитическим процессом, протекающим на границе раздела твердой (поверхность катализатора) и газообразной (смесь окиси углерода и водорода) фаз. До начала реакции окись углерода и водород концентрируются на поверхности катализатора (происходит адсорбция СО и Hz). Суммарный процесс синтеза метанола состоит из следующих стадий: диффузия исходных веществ к поверхности катализатора;

, /адсорбция этих веществ да поверхности катализатора; химическое ^взаимодействие адсорбированных молекул СО и Н2 до метанола;

/ удаление (десорбция) образовавшегося метанола с поверхности катализатора. Скорость процесса образования метанола будет равна скорости реакции в зависимости от начальных условии (темпера­туры, давления, концентрации веществ, времени контакта газа с катализатором) позволило вывести кинетическое уравнение. По­следнее используют при моделировании процесса и разработке промышленных реакторов.

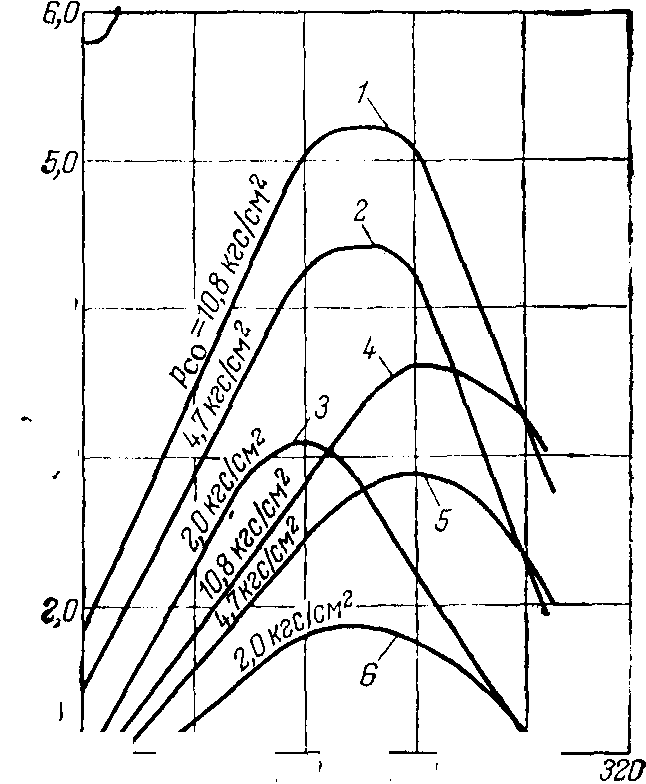
В результате изучения скорости химического взаимодействия окиси углерода и водорода на медьсодержащем катализаторе СНМ-1 получено кинетическое уравнение:

„0,34

рсн^он

О) == k 1

где w— скорость реакции, кгс/(см2 • с); ^-—константа скорости прямой реакции; Кр—константа равновесия реакции синтеза мета­нола; рсо, /?На, JOcHgOH—парциальные давления СО, На и СНзОН, кгс/см2. ;



Проведенные на электронно-вычислительной машине расчеты по кинетическому уравнению по­казали, что оно хорошо описыва­ет процесс образования метанола.

На катализаторе СНМ-1 и может быть использовано для расчета промышленных реакторов, рабо­тающих при 50 Krc/CM'^.Qlo рас- «^ W считанным зависимостям можно определить оптимальные параметры процесса и равновесные условия. Наибольший выход метанола наблюдается при 255— 270° С, что согласуется с экспери­ментальными данными. С умень­шением парциального давления окиси углерода (повышение от­ношения Н2:СО) максимум активности катализатора смещается в сторону более низких температур.

#### Катализаторы синтеза метанола

При взаимодействии окиси углерода и водорода качественный состав продуктов реакции определяется видом используемого катализатора. Так, в зависимости от состава катализатора из окна углерода и водорода при соответствующих условиях (температура, давление и концентрация) можно получить метанол, высшие спирты, углеводороды, альдегиды и кислоты.

При синтезе метанола, кроме основных реакций, протекают следующие процессы:

СО + ЗНг ч—»- СН^ + НдО 2СО + 2Нз •<—>- СН< + СОа 2СО + 4На ^==fc (CHg)20 + НаО 4СО + 8Нг у—^ СДОН + ЗНзО

Метанол может также реагировать с окисью углерода и во­дородом, образуя ряд побочных веществ.

Основные требования, предъявляемые к катализатору синтеза метанола: высокая активность и селективность (направлять про­цесс в сторону преимущественного образования метанола), ста­бильность в работе, стойкость к колебаниям температуры и боль­шая механическая прочность. Катализаторы для синтеза метанола подразделяются на две группы: цинк-хромовые и медьсодержа­щие (цинк-медь-алюминиевые и цинк-медь-хромовые). На отечественных производствах метанола в основном используют активный / цинк-хромовый катализатор при 250—400 кгс/см2 и 380—400 °С. ' Цинк-хромовый катализатор состоит из окиси цинка и хромита цинка. Химический состав .его следующий: ZnO-ZnCrzO, 3ZnO-ZnCr204, 3,3ZnO-ZnCr20.

В настоящее время внедряется катализатор CMC-4 (Северодо­нецкий метанольный среднетемпературный). Этот катализатор бо­лее активен, чем обычный промышленный цинк-хромовый катали­затор; технико-экономические показатели работы на нем предпоч­тительнее: снижается • расход исходного газа, увеличивается степень превращения окиси и двуокиси углерода, на 5—10 °С снижается температура процесса синтеза.

В последнее время в связи с изменением сырьевой базы (пере­ход на природный газ), совершенствованием методов очистки газа и развитием техники в ряде стран используют цинк-медь-алюми­ниевые и цинк-медные катализаторы. Катализаторы, имеющие в своем составе медь, более активны, чем цинк-хромовые, причем максимальная активность их наблюдается при 220—260 °С. В силу этой особенности катализаторы на основе меди обычно называют низкотемпературными. Высокая активность их при низких темпе­ратурах позволяет проводить процесс при давлении ниже 200 кгс/см2, что значительно упрощает аппаратурное оформление. Разработан и освоен в промышленном масштабе катализатор СНМ-1 (Северодонецкий низкотемпературный метанольный). Хи­мический состав невосстановленного образца следующий: 52—54% CuO, 26—28% ZnO, 5—6% AlaOs, насыпная масса\* 1,3—1,5 кг/м3, удельная поверхность 80—90 м^г, пористость ~50%.

Необходимо отметить, что медьсодержащие катализаторы по сравнению с цинк-хромовыми обладают малой термостойкостью и более чувствительны к каталитическим ядам. Медьсодержащий катализатор быстро снижает активность при перегревах, а в при­сутствии сернистых соединений обра­зуется неактивный сульфид меди.

Сырье, используемое для производства низкотемпературных катализаторов, должно содержать минимальное количество приме­сей, поскольку наличие последних снижает селективность контак­та и ухудшает качество метанола-сырца (особенно жесткие тре­бования предъявляют к содержанию мышьяка, серы и железа). Поэтому при использовании сырья, загрязненного различными при­месями, в том числе и сернистыми соединениями, медьсодержащие катализаторы практически не могут быть применены.

Производство катализаторов состоит из двух основных стадий:

приготовление катализатора и восстановление его до активного состояния. В промышленности цинк-хромовые катализаторы могут быть приготовлены «сухим» и «мокрым» методами.

При «сухом» методе приготовления предварительно измельчен­ные окись цинка и хромовый ангидрид, взятые в определенном соот­ношении, тщательно перемешивают на бегунах сначала в сухом виде, затем с увлажнением дистиллированной водой. В полученную смесь вводят до 1% мелкодисперсного графита и формуют таб­летки размером 5х5 или 9Х9 мм. По так называемому «мокрому» способу к суспензии окиси цинка добавляют раствор хромового ангидрида. Процесс проводят в специальных аппаратах-смесите­лях с последующим отделением воды. Полученную пасту последо­вательно сушат, смешивают с графитом и таблетируют. Приготов­ленный «мокрым» способом катализатор более однороден по хи­мическому составу, более пористый, а также имеет высокую механическую прочность. Активность катализатора, приготовлен­ного по «мокрому» способу, на 10—15% выше полученного «сухим» способом.

Цинк-хромовый катализатор получают также соосаждением из азотнокислых солей цинка и хрома. В растворе при взаимодейст­вии этих солей с карбонатом аммония в осадок выпадают основ­ные углекислые соли. При прокаливании осадка в атмосфере водорода получающиеся окислы цинка и хрома взаимодействуют с образованием хромита цинка. Полученную контактную массу после измельчения смешивают с графитом и таблетируют. Приготовленные катализаторы имеют высокоразвитую внутреннюю по­верхность (более 100 м2), меньшую на 30—36% насыпную массу и более высокую активность, чем катализаторы, полученные по «сухому» способу.

Катализатор марки СМС-4 получают по так называемому «полумокрому» методу. Причем его можно приготовить на оборудова­нии, предназначенном для производства по «сухому» способу, без существенного усложнения технологии процесса приготовления.

Приготовление катализаторной массы в любом случае сопро­вождается взаимодействием хромового ангидрида с окисью цинка:

2ZnO + СгОд + Н^О •;—>• 2п2(ОН)аСг04

По техническим условиям невосстановленные образцы катали­заторов должны содержать 55±1,5% ZnO, 34±1,0% СгОз, не бо­лее 1,3% графита, не более 2,0% воды гигроскопической (осталь­ное — вода кристаллизационная). Невосстановленный катализатор представляет собой малопористое вещество с небольшой удельной поверхностью 10—15 м^г.

Активная форма цинк-хромового катализатора образуется в процессе его восстановления различными газами-восстановителя­ми, например водородом. Удельная поверхность восстановленного катализатора 100—120 м^г (по «сухому» методу) и 196 м^г (по «мокрому» методу). Восстановление цинк-хромового катализатора сопровождается большим выделением тепла. Обычно восстановле­ние проводят при медленном подъеме температуры до 190—210 °С. При неосторожном ведении процесса возможны самопроизволь­ные, в отдельных случаях местные, перегревы катализатора, кото­рые приводят к потере его активности в результате спекания.

При восстановлении катализатора окисью углерода интенсив­ность восстановления замедляется выделяющейся двуокисью угле­рода. При местных перегревах катализатора возможно образова­ние метана и как результат резкое повышение температуры. При восстановлении же водородом тормозящее действие на процесс оказывают пары воды. Для снижения скорости восстановления газ-восстановитель разбавляют инертным газом (обычно азотом).

В промышленных условиях цинк-хромовый катализатор можно восстанавливать непосредственно в колонне синтеза продувочным газом\* при 100—150 кгс/см2 и 190—210 °С. Содержание водорода в газе обычно поддерживают не выше 70 объемн.%. Процесс кон­тролируют по количеству сливаемой воды, образующейся в ре­зультате восстановления: не более 5—8 л/ч с 1 м3 катализатора.

При восстановлении цинк-хромового катализатора вне колонны синтеза в кипящем слое перед таблетированием обеспечивается хороший контакт газа с катализатором и интенсивный отвод тепла. • В последнее время внедрен в промышленность способ восста­новления цинк-хромового катализатора (СМС-4) парами метанола при 170—230 °С и атмосферном или повышенном давлении. Про­должительность восстановления 8—36 ч. При использовании в ка­честве восстановителя паров метанола уменьшается опасность перегрева катализатора, кроме того, процесс восстановления мож­но вести без циркуляционных компрессоров.

Пробег промышленного цинк-хромового катализатора в зна­чительной степени определяется условиями восстановления ката­лизатора и процесса синтеза метанола на нем. В начальной стадии развития производств метанола, когда в качестве сырья использо­вали водяной газ со значительным количеством примесей и процесс проводили при отношениях На : СО не выше 4. пробег катали­затора не превышал 4—5 месяцев. При использовании природного газа и отношении Н2: СО в цикле выше 6 цинк-хромовый катали­затор практически не снижает активность в течение года. Обычно

\* Исходным газом называют очищенный конвертированный газ, поступаю­щий при высоком давлении в агрегат синтеза.

\*\* Т. е. время эксплуатации катализатора, в течение которого выход мета­нола соответствует средним величинам по проекту. отработанный цинк-хромовый катализатор не регенерируют. Для стабилизации работы цинк-хромового катализатора во времени в него вводит окислы металлов VI группы периодической системы, например окислы молибдена, вольфрама и др. -

Низкотемпературные катализаторы могут быть получены раз­нообразными способами и из различного сырья. При приготовле­нии катализаторов предпочтение отдается методу соосаждения. Выпускают такие катализаторы в таблетках размером 5х5 мм.

Восстановление низкотемпературных катализаторов сложнее, чем цинк-хромовых и требует большой осторожности. Катализато­ры восстанавливают в узком интервале температур (110—115°С), при этом выделяется большое количество тепла. Восстановление можно проводить при атмосферном и повышенном давлениях — важно обеспечить отвод тепла от катализатора. Необходимо за­метить, что низкотемпературный катализатор обладает пирофор­ными свойствами, и при выгрузке из колонн синтеза возможен его сильный разогрев и даже воспламенение. Поэтому до выгрузки катализатор пассивируют, т. е. обрабатывают паром или азотом,' содержащим до 5 объемн.% Oz. !

Доля установок, работающих на низкотемпературных катализаторах, в производстве метанола пока незначительна. Однако перевод производств на природный газ, разработка методов очистки газа от сернистых соединений и простота конструкции аппаратуры синтеза при низком давлении расширяет перспективу использования этих катализаторов в промышленности,

Влияние различных параметров на процесс синтеза метанола.

В процессе синтеза метанола с течением времени активность катализатора снижается. Чтобы обеспечить нормальные условия

синтеза метанола и достичь оптимальных технико-экономических показателей производства, корректируются технологические пара­метры процесса—температура, давление, отношение На: СО, объ­емная скорость и содержание инертных компонентов в газе. Производительность катализатора является показателем, который может быть применен для оценки активности катализатора и эффективности его работы. Производительность катализатора— это количество продукта (метанола), получаемого с единицы объема катализатора за единицу времени, например т СНзОН/м3 с катализатора в сутки. Кроме температуры, давления, объемной скорости и состава исходного газа на производительность влияет также и размер зерна катализатора.

**Условия проведения процесса**. Исходя из термодинамики и кинетики процесса выбирают условия его проведения на соот­ветствующих катализаторах.

Так, в промышленных условиях на цинк-хромовых катализа­торах процесс ведут под давлением 25—70 мПа, при темпера­туре 370—420 °С, объемной скорости подачи газовой смеси-lOOOO—35000-i и мольном соотношении Н2:СО=(1,5—2,5):1. Обычно исходный газ содержит 10—15% инертных примесей. В связи с этим требуется непрерывный вывод части рецикла газовой смеси (»10%) из системы. В этих условиях конверсия СО за один проход составляет 5—20% при выходе метанола 85—87% от стехиометрического. Непревращенный газ возвра­щается в реактор после конденсации метанола и воды. Одно­временно с метанолом образуется ряд побочных продуктов: диметиловый эфир, высшие спирты и др.

При работе на низкотемпературных медьсодержащих ката­лизаторах давление поддерживается в пределах 3—5 мПа, тем­пература—230—280 °С, объемная скорость 8000—12000 ч-', мольное соотношение Н2:СО==(5—7) : 1. Обязательным услови­ем успешной работы низкотемпературных катализаторов явля­ется присутствие в газовой смеси 4—5% (об.) диоксида угле­рода. Он необходим для поддержания активности таких ката­лизаторов. Срок службы катализатора при выполнении этого условия достигает 3—4 лет.

# 5. Описание химико-технологической схемы.

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;

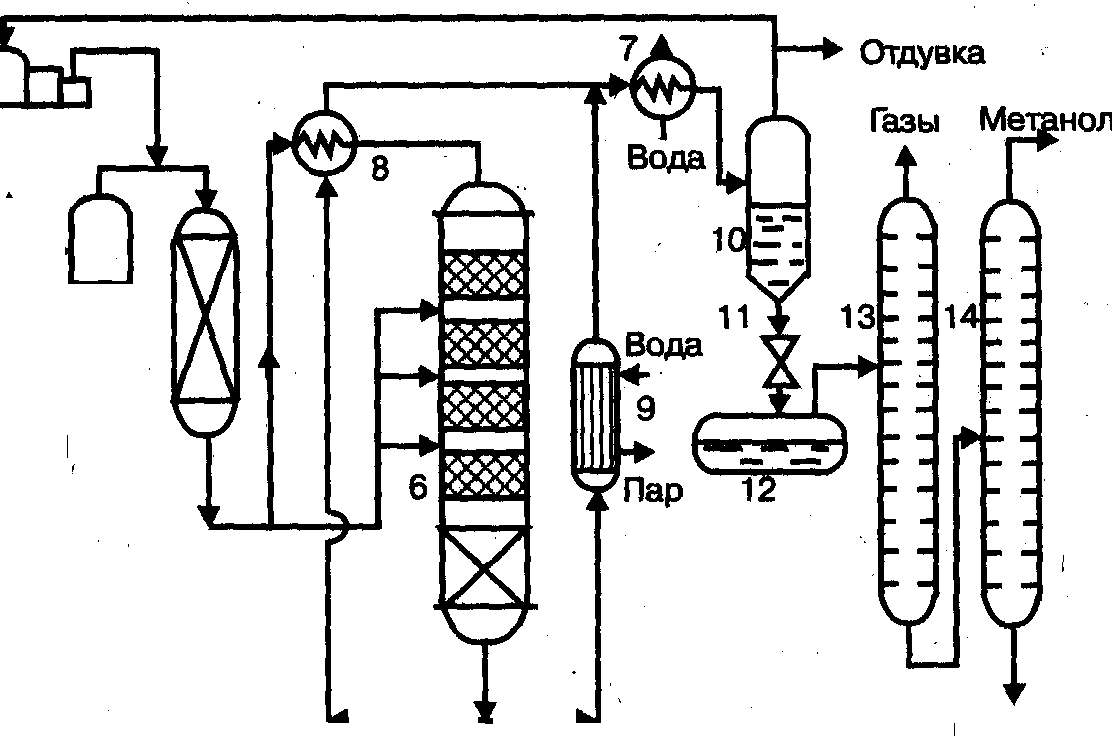
— адиабатические реакторы, с несколькими слоями ката­лизатора, в которых съем тепла и регулирование температуры обеспечивается подачей холодного газа между слоями катали­затора;

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

Вследствие большого объема производства и весьма крупных капитальных затрат в производстве метанола сейчас использу­ют все три типа технологических процессов. На рис. 1 пред­ставлена технологическая схема производства метанола при низком давлении на цинк-медь-алюминиевом катализаторе из синтез-газа состава: Hg — 67%, СО — 22%, С02 — 9% -объем­ных, полученного конверсией метана, производительностью 400 тыс. т в год.

Очищенный от сернистых соединений синтез-газ сжимается

в компрессоре 1 до давления 5—9 МПа, охлаждается в холодиль­нике 3 и поступает в сепаратор 4 для отделения сконденсировавшейся воды. Пройдя сепаратор, синтез-газ смешивается с циркуляционным газом, который поджимается до рабочего дав­ления в компрессоре 2. Газовая смесь проходит через адсорбер.



Высшие

спирты

Рис. 1. Технологическая схема производства метанола

при низком давлении:

\

1 — турбокомпрессор, 2 — циркуляционный компрессор, 3, 7 —холодиль­ники, 4 — сепаратор, 5 — адсорбер, 6 — реактор адиабатического дей­ствия, б — теплообменник, 9 — котел-утилизатор, 10 — сепаратор, 1 1 — дроссель, 12 — сборник метанола-сырца, 13, 14 — ректификационные колонны

Циркуляционый газ 5, где очищается от пентакарбонила железа, образовавшегося при взаимодействии оксида углерода (II) с материалом аппара­туры, и разделяется на два потока. Один поток подогревают в теплообменнике 8 и подают в верхнюю часть реактора 6, а дру­гой поток вводят в реактор между слоями катализатора для от­вода тепла и регулирования температуры процесса. Пройдя ре­актор, реакционная смесь при температуре около 300°С также делится на два потока. Один поток поступает в теплообменник 8, где подогревает исходный синтез-газ, другой поток проходит через котел-утилизатор 9, вырабатывающий пар высокого дав­ления. Затем,потоки объединяются, охлаждаются в холодиль­нике 7 и поступают в сепаратор высокого давления 10, в кото­ром от циркуляционного газа отделяется спиртовой конденсат. Циркуляционный газ дожимается в компрессоре 2 и возвраща­ется на синтез. Конденсат метанола-сырца дросселируется в дросселе 11 до давления близкого к атмосферному и через сбор­ник 12 поступает на ректификацию. В ректификационной ко­лонне 13 от метанола отгоняются газы и. диметиловый эфир, которые также сжигаются. Полученный товарный метанол с выходом 95% имеет чистоту 99,95%.

На рис. 2. приведена технологическая схема производства метанола по трехфазному методу на медь-цинковом катализа­торе из синтез-газа, полученного газификацией каменного угля, производительностью 650 тыс. т в год.

Очищенный от соединений серы синтез-газ сжимается в ком­прессоре 1 до давления 3—10 МПа, подогревается в теплообмен­нике 5 продуктами синтеза до 200— 280°С, смешивается с цир­куляционным газом и поступает в нижнюю часть реактора 4.' Образовавшаяся в реакторе парогазовая смесь, содержащая до 15% метанола, выходит из верхней части реактора, охлажда­ется последовательно в теплообменниках 5 и б и через холодиль­ник-конденсатор 7 поступает в сепаратор 8, в котором от жид­кости отделяется циркуляционный газ. Жидкая фаза разде­ляется в сепараторе на два слоя: углеводородный и метанольный. Жидкие углеводороды перекачиваются насосом 9 в реак-

Циркуляционный газ

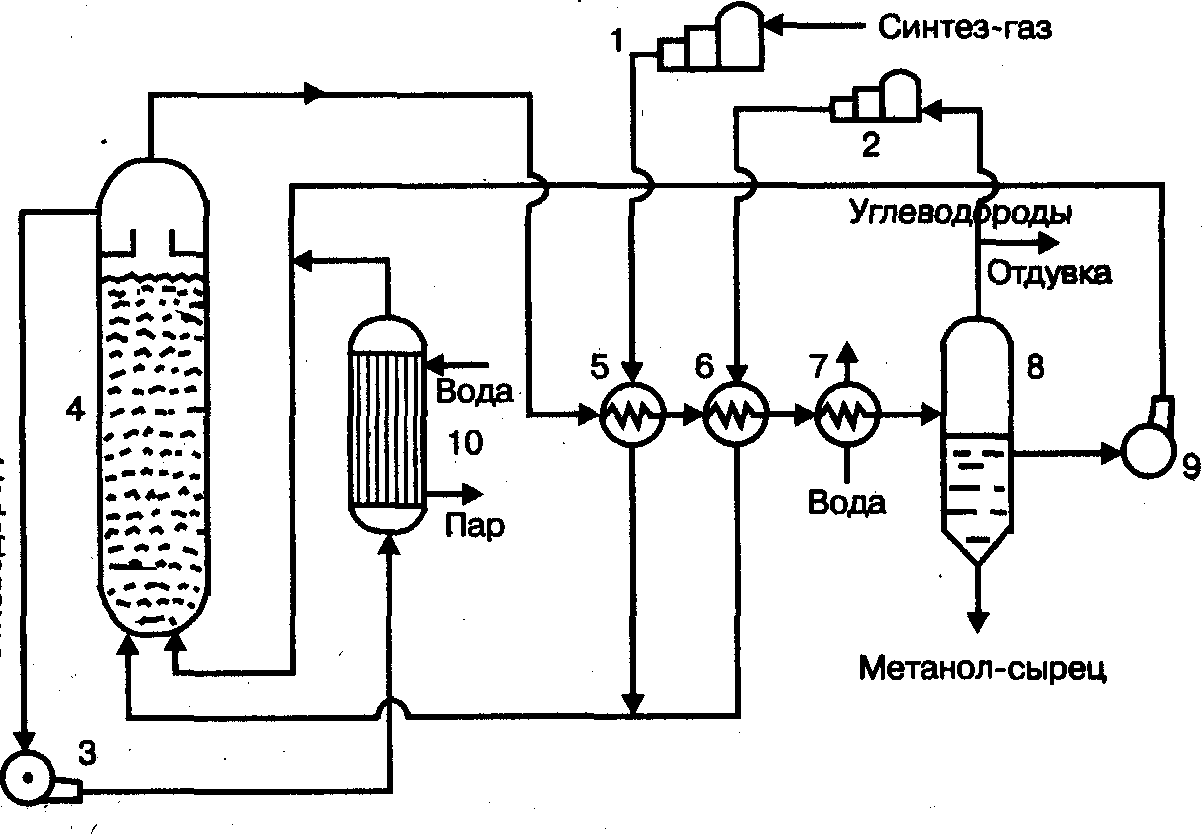


Рис. 2. Технологическая схема производства метанола в трехфазной системе:

1 — компрессор, 2 — циркуляционный компрессор, 3,9 — насосы, 4 • реактор кипящего слоя, 5,6 — теплообменники, 7 — холодильник-конденсатор, 8 — сепаратор, 10 — котел-утилизатор.

тор, соединяясь с потоком углеводородов, проходящих через котел-утилизатор 10. Таким образом жидкая углеводородная фаза циркулирует через реактор снизу вверх, поддерживая ре­жим кипящего слоя тонкодисперсного катализатора в нем, и одновременно обеспечивая отвод реакционного тепла. Метанол-сырец из сепаратора 8 поступает на ректификацию или исполь­зуется непосредственно как топливо или добавка к топливу.

Разработанный в 70-х годах трехфазный синтез метанола ис­пользуется в основном, для производства энергетического про­дукта. В качестве жидкой фазы в нем применяются стабильные в условиях синтеза и не смешивающиеся с метанолом углеводо­родные фракции нефти, минеральные масла, полиалкилбензолы. К указанным выше преимуществам трехфазного синтеза метанола следует добавить простоту конструкции реактора, воз­можность замены катализатора в ходе процесса, более эффектив­ное использование теплового эффекта реакции. Вследствие это­го установки трехфазного синтеза более экономичны по сравне­нию с традиционными двухфазными как высокого так и низко­го давления. В табл. 12.2 приведены показатели работы устано­вок трех- и двухфазного процесса одинаковой производительно­сти 1800 т/сут.

Таблица 12.2. Показатели работы установок синтеза метанола

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Показатель | Тип установки | |
| Трехфазная | Двухфазная |
| Давление, МПа | 7,65 | 10,3 |
| Объемная скорость газа, ч~1 | 4000 | 6000 |
| Отношение циркуляционного газа • |  |  |
| к исходному синтез-газу | 1:1 | 5:1 |
| Концентрация метанола на выходе, % мол. | 14,5 | 5,0 |
| Мощность, потребляемая аппаратурой, кВт | 957 | 4855 |
| Термический коэффициент полезного |  |  |
| действия,% | 97,9 | 86,3 |
| Относительные капитальные  затратызатраты | 0,77 | 1,00 |

# 7. Расчет материального баланса ХТС.

Тадл. №1. Составы потоков.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Показатель | Размерность | Значение | Обозначение |
| Содерж. СО в циркул. газе | Мольн. доли | 0,12 |  |
| Содерж. Н2 в циркул. газе | Мольн. доли | 0,74 |  |
| Содерж. СН4 в цирк. газе | Мольн. доли | 0,14 |  |
| Содерж СН4 в свежем газе | Мольн. доли | 0,04 |  |
| Общая конверсия СО: | Мольн. доли | 0,2 |  |
| - доля СО, преврат. в СН3ОН |  | 0,95 |  |
| - доля СО, преврат. в (СН3)2О |  | 0,03 |  |
| - доля СО, преврат. в С4Н9ОН |  | 0,02 |  |
| Базис расчета | т. СН3ОН | 1500 |  |

1.Структурная блок – схема.

Производство метанола основано на реакции:

СО + 2Н2 ↔ СН3ОН +Q,

Одновременно протекают побочные реакции:

СО +3Н2 ↔ СН4 +Н2О

2СО + 4Н2 ↔ (СН3)2О +Н2О

4СО + 8Н2 ↔ С4 Н9ОН + 3Н2О

Составляем уравнения материального баланса:



Табл. №2. Соответствие переменных потокам.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Поток | Переменная | Размерность | Значение по расчету |
|  | X1 | моль | 234,375 |
|  | X2 | Моль | 53,267 |
|  | X3 | Моль | 1509,233 |
|  | X4 | Моль | 1250 |
|  | X5 | Моль | 133,168 |
|  | X6 | моль | 53,267 |

Производим замену переменных и записываем линейные уравнения следующим образом:

1. X1 – X2 – 0.12X3 = 0
2. X4 – X5 – 0.74X3 = 0
3. X4 – 0.4X1 – 0.74X3 – 0.74X6 = 0
4. 0.8X1 – 0.12X3 – 0.12X6 = 0
5. 0.04X2 + 0.04X5 – 0.14X6 = 0
6. 6.4X1 = 1500

Матрица коэффициентов.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| X1 | X2 | X3 | X4 | X5 | X6 | Свободныечлены |
| 1 | -1 | -0,12 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | -0,74 | 1 | -1 | 0 | 0 |
| -0,4 | 0 | -0,74 | 1 | 0 | -0,74 | 0 |
| 0,8 | 0 | -0,12 | 0 | 0 | -0,12 | 0 |
| 0 | 0,04 | 0 | 0 | 0,04 | -0,14 | 0 |
| 6,4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1500 |



Табл. №3.

Материальный баланс химико-технологической системы производства метанола на 1500т метанола.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Приход | масса | %масс. | Расход | масса | %масс. |
| СО | 1491,476 | 0,792 | СН3ОН(сырец) | 1500 |  |
| Н­2 | 266,336 | 0,142 | (СН3­)2О | 32,347 | 0,017 |
| СН4(инерт) | 124,3 | 0,066 | С4Н9ОН | 17,344 | 0,009 |
|  |  |  | Н2О | 25,31 | 0,014 |
|  |  |  | СН3ОН(чист.) | 1425 | 0,759 |
|  |  |  | Отдув. газы | 377,153 | 0,201 |
| Всего | 1882,102 |  | Всего | 1877,153 |  |
|  |  |  | Невязка | 4,949 |  |

**Расчет:**

M=M\*N

Приход:



Расход:



Отдувочные газы:

**Расчёт технологических показателей (по СО):**

1. Степень превращения

X = (1580,6 - 198,95)/ 1580,6 \* 100% = 87,4 %

1. Селективность

σ = 46,88 Ммоль \* 28 г/моль / (1580,6т - 198,95т ) \* 100% = 95,0 %

1. Выход целевого продукта

η = 1500 т / (56,45 Ммоль \* 32 г/моль ) \*100 % = 83,1 %

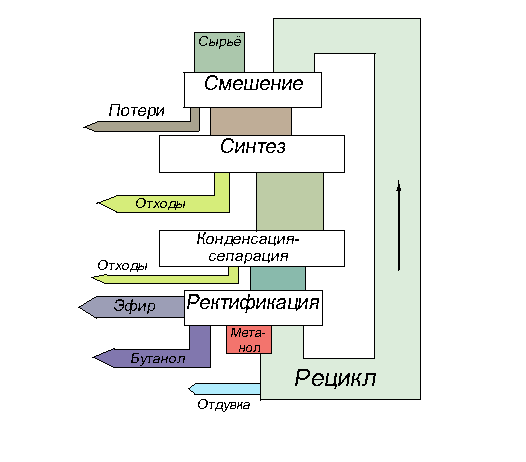
1. Расходный коэффициент

γ = 1580,6т / 1500т = 1,05

Теоретический расходный коэффициент

γ = 1380,4т / 1500 т = 0,92

Поточная диаграмма:



Используемая литература:

1. А.М.Кутёпов, Т.И.Бондарёва, М.Г.Беренгартен.

Общая химическая технология, Москва "Высшая школа", 1990г

2. И.П.Мухлёнов, Общая химическая технология.

Том 2 - Важнейшие химические производства

3. Г.Н.Кононова,В.В.Сафонов, Е.В.Егорова, "Расчет материального баланса химико-технологических систем интегральным методом".

**Содержание:**

1. Введение………………………………………………..…….………………2

1. Характеристика исходного сырья……………….….….………………3
2. Характеристика целевого продукта…………….….....………………5

4. Физико-химическое обоснование основных процессов производства целевого продукта……………………………….…………………………….7

а) равновесие………………………….………….……………………..7

б) кинетика…………………………………………….………………..9

в) оптимальные условия…………………….….…..……………….12

5. Описание технологической схемы процесса..….…..………………12

6. Расчёт материального баланса………………...………...…...……..15

7. Расчёт технологических показателей………...……………………19

1. Поточная диаграмма…………………………………………………….20
2. Используемая литература……………………………………………..21

