1. **Товарные и определяющие технологию свойства метанола, области применения в химической технологии.**

Метанол представляет собой бесцветную жидкость (т. кип. 64,70С, т. пл. - 97,80С, плотность 0,79 г/см3, теплота испарения 263 ккал/кг, критическая температура 2400С) с запахом, подобным запаху этилового спирта. Он горюч, дает с воздухом взрывоопасные смеси (6 – 34,7 % объемн.) температура воспламенения его паров в воздухе 5350С. Теплота растворения в воде при бесконечном разбавлении 64,4 ккал/кг. Смешивается во всех отношениях с водой, спиртами, бензолом, ацетоном и мнгими другими жидкостями, но не смешивается с алифатическими углеводородами С некоторыми органическими жидкостями (например, с ацетоном, бензолом, дихлорэтаном) образует азеотропные смеси.

Метанол представляет собой большую опасность из-за своей высокой токсичности. Является сильным нервным и сосудистым ядом кумулятивного действия; обладает также слабым наркотическим действием. Предельно допустимая концентрация паров метилового спирта в воздухе производственных помещений 50 мг/м3.

В химической промышленности метанол применяется в качестве полупродукта для многих промышленных синтезов. В наибольших количествах метанол используется для получения формальдегида, а также в качестве метилирующего агента в производстве таких важных продуктов, как диметилтерефталат, метилметакрилат, некоторые пестициды.

В нефтеперерабатывающей промышленности метиловый спирт служит селективным растворителем для очистки бензинов от меркаптанов и азеотропным реагентом при выделении толуола ректификацией. В смеси с этиленгликолем метиловый спирт применяется для экстракции толуола из бензинов.

Также метанол применяется для производства карбамидных смол, уксусной кислоты, синтетических каучуков, поливинилового спирта и ацеталей, антифризов, денатурирующих добавок. Значительно возрос интерес к метанолу как к важному и экономически эффективному сырью для получения водорода и синтез-газа, которые широко применяют в металлургии, в производстве аммиака. Существенно расширяется использование метанола для очистки сточных вод от вредных соединений азота, для производства кормового белка. В последнее время предполагается, что метанол найдет широкое применение в качестве источника энергии, газового топлива для тепловых электростанций моторного топлива и как компонент автомобильных бензинов. Благодаря добавке метанола улучшаются антиденотационные свойства бензинов, повышается КПД двигателя и уменьшается содержание вредных веществ в выхлопных газах.

**2. Сырьевые источники получения метанола. Перспективы использования различных видов сырья.**

Раньше метанол получали сухой перегонкой древесины (древесный спирт), но этот метод полностью вытеснен синтезом из окиси углерода и водорода, который осуществлен в крупных масштабах во всех передовых странах. Твердое топливо сохраняет в качестве сырья определенное значение. Разработка процесса газификации угля с целью получения синтез-газа, содержащего Н2, СО2, СО, может изменить структуру сырьевой базы производства метанола и таким образом неудобный для транспортирования уголь будет превращен в удобный для хранения, транспортирования и использования метанол. Перспективным способом получения метанолы является неполное окисления метана и его гомологов.

1. **Современные промышленные способы получения метанола.**

а) Синтез метанола из оксида углерода и водорода осуществляют чаще всего на промышленных установках при 20 – 35 МПа, 370 – 4200С и объемной скорости

10 000 – 35 000 ч-1 (время контакта 10 – 40 с). В этих условиях фактическая степень конверсии составляет 10 – 20 %. Более высокой температуре соответствуют более высокие давление и объемная скорость.

В последнее время с целью снижения энергетических затрат разработаны и реализованы в промышленности способы синтеза метанола при более низких давлениях (5 – 10 МПа) и температуре (300 – 3500С). Этого удалось достичь путем применения новых, более активных гетерогенных катализаторов и улучшения очистки синтез-газа от сернистых соединений, дезактивирующих эти катализаторы.

б) Из метана метиловый спирт получают при высоком давлении и большом избытке метана в газовой смеси. Для того, чтобы основным продуктом окисления метана был метанол, необходимо давление 106 атм. и темпреатура реакции 3400С. В этих условиях и соотношении метан : кислород = 9 : 1 степень окисления метана составляет 22 %, причем 17 % прореагировавшего метана превращается в спирт, 0,75 % - в формальдегид, а остальное количество полностью окисляется до двуокиси углерода и воды.

Гомологи метана окисляются легче, но при окислении их образуется много побочных продуктов, что затрудняет их разделение.

Таким образом, наиболее удобным и экономичным является способ получения метанола из окиси углерода и водорода.

1. **Физико-химические свойства системы, положенной в основу процесса получения метанола из синтез-газа.**

Синтез метанола основан на обратимых реакциях, описываемых уравнениями:

СО + 2Н2 ↔ СН3ОН + 90,8 кДж (1)

СО2 + 3Н2 ↔ СН3ОН + 49,6 кДж (2)

Эти реакции экзотермичны и протекают с уменьшением объема. Из этого следует, что для достижения максимальных значений выхода метанола и степени превращения синтез-газа необходимо проведение процесса при низких температурах и высоких давлениях.

Константа уравнения (1) может быть вычислена по уравнению:



В табл. 1 приведены значения констант равновесия реакции (1) при различных давлениях и температурах:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Константа равновесия К | Температура, 0С | Мольная доля СН3ОН, | | |
| 1 атм | 100 атм | 300 атм |
| 0,34  0,0011  0,000018 | 200  300  400 | 12·10-4  5·10-4  8· 10-6 | 0,95  0,66  0,07 | 0,98  0,85  0,33 |

Как видно, степень превращения смеси СО + 2Н2 в метанол (степень конверсии) увеличивается с повышением давления и уменьшается с повышением температуры. Однако для увеличения скорости реакции необходимо повышение температуры. При этом, выбирая оптимальный температурный режим, необходимо учитывать образование побочных соединений: метана, высших спиртов, кислот, альдегидов, кетонов и эфиров. Эти реакции обусловливают бесполезный расход синтез-газа и удорожают очистку метанола.

Оптимальный интервал температур, соответствующих наибольшему выходу продукта, определяется активностью катализатора, объемной скоростью газовой смеси и давлением. Процессы низкого давления (5 – 10 МПа) на медьсодержащих катализаторах осуществляют при температуре 220 – 2800С. Для цинк-хромового катализатора характерны более высокие давление (20 – 30 МПа) и температуры (350 – 4000С). В промышленных синтезах высокого давления повышение давления ограничено величиной 40 МПа, так как выше этого значения ускоряются побочные реакции и, кроме того, увеличение затрат на компрессию газа ухудшают экономические показатели процесса. В синтезах низкого давления повышение давления ограничено термической стабильностью медных катализаторов.

1. **Промышленный синтез метилового спирта включает три основные стадии:**
2. получение смеси окиси углерода и водорода (синтез-газ);
3. получение метилового спирта-сырца;
4. выделение и очистка метилового спирта.

Рассмотрим технологическую схему производства метанола при низком давлении.

Природный газ сжимается турбокомпрессором 1 до давления 3 МПа, подогревается в подогревателе 2 за счет сжигания в межтрубном пространстве природного газа и направляется на сероочистку в аппараты 3 и 4, где последовательно осуществляется каталитическое гидрирование органических соединений серы и поглощение образующегося сероводорода адсорбентом на основе оксида цинка. После этого газ смешивается с водяным паром и диоксидом углерода в соотношении СН4 : Н2О : СО2 = 1 : 3,3 : 0,24. Смесь направляется в трубчатый конвектор 5, где на никелевом катализаторе происходит паро-углекислотная конверсия при 850 – 8700С. Теплоту, необходимую для конверсии, получают в результате сжигания природного газа в специальных горелках. Конвертированный газ поступает в котел-утилизатор 6, где охлаждается до 280 – 2900С. Затем теплоту газа используют в теплообменнике 7 для подогрева питательной воды, направляемой в котел-утилизатор. Пройдя воздушный холодильник 8 и сепаратор 9, газ охлаждается до 35 – 400С. Охлажденный конвертированный газ сжимают до 5 МПа в компрессоре 10, смешивают с циркуляционным газом и подают в теплообменники 11, 12, где он нагревается до температуры 220 – 2300С. Нагретая газовая смесь поступает в колонну синтеза 13, температурный режим в которой регулируют с помощью холодных байпасов. Теплоту реакционной смеси используют в теплообменниках 11, 12 для подогрева поступающего в колонну газа. Далее газовая смесь охлаждается в холодильнике-конденсаторе 14, сконденсировавшийся метанол-сырец отделяется в сепараторе 15 и поступает в сборник 16. Циркуляционный газ возвращают на синтез, продувочные и танковые газы передают на сжигание в трубчатую печь.

Вследствие снижения температуры синтеза при низком давлении процесс осуществляется в условиях, близких к равновесию, что позволяет увеличить производительность агрегата.

Конструкция и изготовление реакторов для проведения процесса при низком давлении проще благодаря более мягким условиям синтеза. При этом применяют реакторы как шахтные, так и трубчатые. В реакторах для синтеза при низком давлении особое внимание уделяется теплосъему, так как медьсодержащие катализаторы чувствительны к колебаниям температуры. В шахтных реакторах температурный режим регулируют с помощъю байпасов, холодный газ вводят через специальные распределительные устройства. В трубчатых реакторах катализатор находится в трубках, охлаждаемых кипящей водой. Температуру катализатора поддерживают постоянной по всей длине реактора с помощью регуляторов давления, причем перегревы катализатора практически исключены. Выгрузка отработанноготкатализатора протекает тоже достаточно просто – путем снятия колосниковых решеток. Диаметр реакторов достигает 6 м при длине 8 – 16 м.

1. **Расчет материального баланса процесса получения метанола, интенсивности работы катализатора, часовой производительности установки (вариант 1.1).**

В результате процесса происходят следующие процессы:

* 1. СО + 2Н2 = СН3ОН + Q
  2. СО + 3Н2 = СН4 + Н2О
  3. 2СО + 2Н2 = СН4 + СО2
  4. 2СО = СО2 + С
  5. СО + Н2 = НСНО
  6. 2СН3ОН = (СН3)2О + Н2О
  7. СН3ОН + Н2 = СН4 + Н2О

Данные для расчета:

1. Рабочий объем катализатора – 24 м3.
2. Расход окиси углерода и метанола на побочные продукты:

СО СН3О

Реакция 2 – 3,8 Реакция 6 – 1,9

Реакция 3 – 4,1 Реакция 7 – 0,5

Реакция 4 – 2,5

Реакция 5 – 0,7

Температура Т = 643 К

Давление Р = 36,5 МПа

Объемная скорость 

Мольное соотношение Н2 : СО = 6,2 : 1

1. База для расчета – 1 час работы установки.

Решение:

1. Рассчитаем объем синтез-газа, подаваемый за 1 час в реактор.

Пересчитаем объем газа из нормальных условий в условия реактора:



где р, V, Т – соответственно давление, объем при данной температуре,

р0, V0 – давление и объем при нормальных условиях.

Отсюда





Тогда учитывая объем катализатора, объем синтез-газа будет равен:

 м3/ч

1. Зная мольные отношения, определим массы Н2 и СО2, подаваемые в реактор за 1 час.

Зная, что при нормальных условиях 1 моль любого газа занимает объем 22,4 л (0, 224 м3), определим количество молей водорода и оксида углерода:

 моль

Тогда количества молей газов составят:

моль/ч

моль/ч

Массовый расход водорода составит

26,57 · 106 · 2 = 53,14 · 106 г/ч = 53,14 · 103 кг/ч

4,29 · 106 · 28 = 120 · 106 г/ч = 120 · 103 кг/ч

1. Расход окиси углерода на побочные и прямую реакции составит:

На реакцию 2 m (СО) = 120000 · 0,038 = 4560 кг/ч

На реакцию 3 m (СО) = 120000 · 0,041 = 4920 кг/ч

На реакцию 4 m (СО) = 120000 · 0,025 = 3000 кг/ч

На реакцию 5 m (СО) = 120000 · 0,007 = 840 кг/ч

Тогда на прямую реакцию будет израсходовано СО:

m (СО) = 120000 - 4560 – 4920 – 3000 – 840 = 106 680 кг/ч

4. Рассчитаем массу метанола исходя из уравнения реакции (1):



 кг/ч

5. Рассчитаем массу метанола, реагирующего по побочным реакциям и метанола, полученного в виде продукта:

На реакцию 6 m(СН3ОН) = 121 920 · 0,019 = 2316,5 кг/ч

На реакцию 7 m(СН3ОН) = 121 920 · 0,005 = 609,6 кг/ч

Тогда в качестве продукта будет получено метанола:

m(СН3ОН) = 121920 – 2316,5 - 609,6 = 118993,9 кг/ч

6.Проведем балансовые расчеты по основной и побочным реакциям:

Реакция 1:

Расход водорода составит:

 кг/ч

Реакция 2:

Расход водорода составит:

977,1 кг/ч

будет получено метана:

 кг/ч

будет получено воды:



Реакция 3:

Расход водорода составит:

 кг/ч

Будет получено метана:

 кг/ч

Будет получено диоксида углерода:

 кг/ч

Реакция 4:

Будет получено диоксида углерода:

 кг/ч

Будет получено углерода:

 кг/ч

Реакция 5:

Израсходовано водорода:

 кг/ч

Будет получено формальдегида:

 кг/ч

Реакция 6:

Будет получено диметилового эфира:

 кг/ч

Будет получено воды:

 кг/ч

Реакция 7:

Будет израсходовано водорода:

 кг/ч

Будет получено метана:

 кг/

Будет получено воды:

кг/ч

Масса непрореагировавшеговодорода составит:

m(Н2) = 53 140 – 15 240 – 977,1 – 351,4 – 60 – 38,1 = 36 473,4 кг/ч

1. Результаты расчетов сведем в таблицу материального баланса:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Компонент | Загрузка, кг/ч | Не вступило в реакцию, кг/ч | Продукты реакции, кг/ч |
| СО  Н2  СН3ОН  СН4  СО2  Н2О  НСНО  С  (СН3)2О | 120 000  53 140 | 36473,4 | 118 993,9  4316,2  6222,8  3925,8  900  642,9  1665 |
| Итого: | 173140 | 36473,4 | 136666,6 |

**Составим баланс по метанолу:**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Приход | кг/ч | т/сут | | Расход | кг/ч | т/сут |
| Синтез-газ,  в т. ч.  Н2  СО | 53 140  120 000 | 1275,36  2880 | | СН3ОН  (СН3 )2О  Н2О  СН4  СО2  НСНО  С  Н2 | 118 993,9  1 665  3 925,8  4 316,2  6 222,8  900  642,9  36473,4 | 2855,85  39,96  94,22  103,59  149,35  21,6  15,43  875,36 |
| ИТОГО | 173 140 | 4155,36 | ИТОГО | | 173 140 | 4155,36 |

2) Селективность – доля (или процент) превращенного сырья, израсходованная на образование целевого продукта:



Так как в реактор поступает 120 000 кг/ч оксида углерода, а на образование метанола израсходуется 106 680 кг/ч СО, то селективность процесса составит:



Так как расход водорода на основную реакцию составит 15 240 кг/ч, то селективность по водороду составит:



3) Расходный коэффициент - расход сырья на получение одной тонны целевого продукта. Расходный коэффициент с учетом селективности рассчитывается по уравнению:



Таким образом, расходный коэффициент оксида углерода на получение 1 тонны метанола составит:

 т/т

Суммарные потери водорода в % масс. на всех стадиях будет равна:



Расходный коэффициент по водороду с учетом потерь составит:

 т/т

4) Конверсия исходного сырья – количество превращенного сырья, отнесенное к загрузке реактора, выраженное в процентах или долях единицы. Конверсия характеризует степень превращения сырья в целевые и побочные продукты и, в конечном счете, количество сырья, подлежащего рециркуляции. Конверсию определяем по формуле:



где  - количество компонента А в загрузке реактора, кг/ч

 - количество компонента А в продуктах реакции, кг/ч.

Конверсия по оксиду углерода СО составит:



Конверсия по водороду составит:

