

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

---

Кафедра технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології

КУРСОВА РОБОТА  
з дисципліни  
«Конструкційні матеріали в технології неорганічних речовин»  
на тему:

**"ПРОМИСЛОВИЙ СИНТЕЗ МЕТИЛОВОГО СПИРТУ"**

Студента 2 курсу  
групи ХН-41  
напряму підготовки 6.051301  
Хімічна технологія  
спеціальності 7.05130101  
Хімічні технології  
неорганічних речовин  
Антонюка Р. І.  
Керівник доцент к.х.н.  
Іваненко І.М.

Національна оцінка \_\_\_\_\_  
Кількість балів: \_\_\_\_\_  
Оцінка: ECTS \_\_\_\_\_

Члени комісії \_\_\_\_\_  
(підпис) (вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

\_\_\_\_\_  
(підпис) (вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

\_\_\_\_\_  
(підпис) (вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Київ 2016

**"ЗАВДАННЯ"**  
**НА КУРСОВУ РОБОТУ З ДИСЦИПЛІНИ**

«Конструкційні матеріали в технології неорганічних речовин»  
студента гр. ХН-41  
Антонюка Романа Ігоровича

1. Тема роботи

Промисловий синтез метилового спирту.

2. Вихідні дані

Природний газ, вуглекислий газ, вода.

3. Зміст роботи (перелік питань, які підлягають розробці)

Фізико-хімічні основи обраного технологічного процесу, технологічна схема та її опис, основне технологічне обладнання та умови його роботи.

4. Перелік графічного матеріалу:

технологічна схема виробництва, основний апарат.

Термін подання роботи до захисту 10 грудня 2015 р.

Дата видачі завдання 15 жовтня 2015 р.

Керівник \_\_\_\_\_/Іваненко І. М./

Завдання прийняв до виконання \_\_\_\_\_/Антонюк Р. І./  
підпис

## КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН-ГРАФІК

виконання курсової роботи

№	Зміст роботи	Термін виконання
1	Описання та креслення технологічної схеми обраного виробництва	до 1 грудня
2	Характеристика продукції, сировини, допоміжних матеріалів	до 5 грудня
3	Фізико-хімічні основи та технологічні режими обраного виробництва	до 10 грудня
4	Оформлення пояснювальної записки	до 15 грудня
5	Подання роботи на перевірку	до 20 грудня
6	Захист роботи	до 30 грудня

## Реферат

Пояснювальна записка 15 стор., 5 табл, 15 посил

Розглянуто фізико-хімічні основи синтезу метанолу, представлено технологічну схему процесу. Наведені креслення технологічної схеми та основного апарату.

Обґрунтовано вибір конструкційних матеріалів технологічного обладнання і устаткування.

## Реферат

Пояснительная записка 15 стр., 5 табл, 15 ссылки

Рассмотрены физико-химические основы синтеза метанола, представлено технологическую схему процесса. Приведены чертежи технологической схемы и основного аппарата.

Обоснован выбор конструкционных материалов технологического оборудования.

## Зміст

Вступ	5
1 Характеристика продукції, сировини, допоміжних матеріалів	7
1.1 Характеристика продукту	7
1.2 Характеристика сировини	8
1.3 Характеристика допоміжних матеріалів (каталізаторів)	10
2 Фізико-хімічні основи вибраного методу виробництва	12
3 Опис технологічної схеми виробництва та основного апарату	18
3.1 Схема виробництва метанолу	18
3.2 Схема колони синтезу	18
4 Обґрунтування вибору конструкційних матеріалів	19
Висновки	20
Перелік посилань	21

## ВСТУП

Метанол (метиловий спирт) є одним з найважливіших за значенням і масштабами виробництва органічним продуктом, що випускається хімічною промисловістю. Вперше метанол був знайдений в деревному спирті в 1661 р., але лише в 1834 р. був виокремлений з продуктів сухої перегонки деревини Думасом і Пеліготом. В цей же час була встановлена його хімічна формула. Способи отримання метилового спирту можуть бути різні:

- суха перегонка деревини
- термічне розкладання форміатів
- гідрування метилформіату
- омилення метилхлориду
- каталітичне неповне окислення метану
- каталітичне гідрування окису і двоокису вуглецю

У 1913 р. був розроблений синтетичний спосіб отримання метанолу з окису вуглецю і водню на цинк-хромовому каталізаторі при тиску 25-35 МПа.

Метанол являється сировиною для отримання таких продуктів як формальдегід ( близько 50% від всього виробленого метанолу ), синтетичний каучук (11%), метиламін (9%), а також диметилтетрафталат, метилметакрилат, пентаеритрит, уротропін. У великій кількості метанол використовують для отримання різних хімікатів, наприклад хлорофосу, карбофосу, хлористого і бромистого метилу і різних ацеталей.

Незважаючи на досягнуті успіхи, виробництво метанолу продовжують удосконалювати. Розробляються більш активні і селективні каталізатори, а також удосконалюються цинк-хромові каталізатори, методи отримання та підготовки вихідного технологічного газу, апаратне оформлення процесу. Більш повно використовується тепло, що виділяється при синтезі метанолу. Розробляються технологічні схеми на основі прогресивної техніки.

# 1. Характеристика продукції, сировини, допоміжних матеріалів

## 1.1 Характеристика продукту

Метиловий спирт, метанол  $CH_3OH$  є найпростішим серед представників граничних одноатомних спиртів. У вільному стані в природі зустрічається рідко і в дуже невеликих кількостях (наприклад, в ефірних маслах). Його похідні, навпаки, містяться в багатьох рослинних маслах (складні ефіри), природних барвниках, алкалоїдах (прості ефіри) і т. д. При звичайних умовах – це безбарвна, легко летюча, горюча рідина, іноді з запахом, що нагадує запах етилового спирту. На організм людини метанол діє п'яним чином і являється сильною отрутою, що викликає втрату зору і, залежно від дози, смерть.

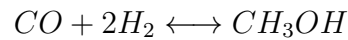
### Фізичні характеристики метанолу за н. у.

Фізичний параметр	Значення	Розмірність
Молекулярна вага	32,04	а.о.м.
Густина	0,8100	г/см <sup>3</sup>
В'язкість	0,817	мПа·с
Температура кипіння	64,7	С
Температура плавлення	-97,68	С
Теплота пароутворення	8,94	ккал/моль
Теплота згорання	173,65–177,40	ккал/моль

Метанол при стандартних умовах має незначний тиск насиченого пару. При підвищенні температури тиск насичених парів різко збільшується. При збільшенні температури з 10 до 60 С тиск насичених парів підвищується від 54,1 до 629,8 мм рт. ст., а при 100 С складає 2640 мм рт. ст. Він добре поглинає пари води, двоокис вуглецю і деякі інші речовини. Слід вказати на здатність метанолу добре розчиняти більшість відомих газів і парів. Так, розчинність гелію, неону, аргону, кисню в метанолі при стандартних умовах вище, ніж розчинність в ацетоні, бензолі, етиловому спирті, циклогексані т. д. Розчинність всіх цих газів при розведенні метанолу водою зменшується. Висока розчинність газів широко використовується в промисловій практиці, застосовуючи метанол і його розчини як поглинач для вилучення домішок з технологічних газів.

## 1.2 Характеристика сировини

Основна сировина – природний газ. Природний газ являє собою природну суміш газоподібних вуглеводнів, у складі якої переважає метан (80-97%). Утворюється в надрах землі при повільному анаеробному (без доступу повітря) розкладанні органічних речовин. Природні гази складаються переважно з граничних вуглеводнів, але в них зустрічаються також сірководень, азот, вуглекислота, водяні пари. Гази, що добуваються з чисто газових родовищ, складаються в основному з метану, з мізерним відсотком домішок. Метан конвертують перетворюючи в синтез газ. Згідно з реакцією утворення метанолу.



У вихідному газі відношення водню до моноокису вуглецю має становити 2:1, тобто теоретично необхідно, щоб газ містив 66,66 % об'єму  $H_2$  і 33,34 % об'єму  $CO$ . У виробничих умовах синтез метанолу здійснюють за циркуляційною схемою при відношенні  $H_2$ :  $CO$  в циклі вище стехіометричного. Тому необхідно мати надлишок водню у вихідному газі, тому відношення  $H_2$  :  $CO$  в ньому звичайно підтримують у межах 1,5-2,25. При вмісті значних кількостей двоокису вуглецю в вихідному газі відношення реагуючих компонентів доцільно виражати співвідношенням ( $H_2$ - $CO_2$ ): ( $CO + CO_2$ ). Це співвідношення враховує витрати водню на реакції відновлення окису і двоокису вуглецю. У вихідному газі воно має бути трохи вище стехіометричного для обох реакцій і дорівнювати 2,15-2,25. Величина співвідношення ( $H_2$ - $CO_2$ ) : (+ 2) не визначає концентрації двоокису вуглецю в вихідному газі. Більшість великих виробництв метанолу базується на використанні природного газу. Для отримання синтез газу, вуглеводневу сировину піддають конверсії різними окиснювачами – киснем, водяною парою, двоокисом вуглецю і їх сумішами. Залежно від використовуваних видів окиснювачів або їх сумішей розрізняють такі способи конверсії: паро-вуглекислотна при атмосферному або підвищеному тисках, паро-вуглекислотна із застосуванням кисню, високотемпературна і паро-вуглекиснева газифікація рідких або твердих палив. Вибір окиснювача або їх комбінації визначається призначенням вихідного газу ( для синтезу метанолу на цинк-хромовому або мідному каталізаторах ) і техніко-економічними факторами. В якості сировини для виробництва метанолу використовують також синтез-газ після виробництва ацетилену методом окиснювального піролізу (на 1 т ацетилену зазвичай утворюється до 10000 З газу). Цей газ містить водень і окис вуглецю в співвідношеннях, близьких до стехіометричному для реакції синтезу метанолу. Остаточний, метан є небажаною домішкою, тому до надходження у відділення синтезу газ проходить і каталітичну конверсію. При використанні в якості сировини для отримання вихідного газу твердого палива ( коксу і напівкоксу ) останнє піддають газифікації водяною парою. Крім коксу, газифікації можуть піддаватися антрацит, сланці, буре вугілля, мазут і нафта. Процеси газифікації проводять при атмосферному або при підвищеному тиску. За технологічними принципам процеси газифікації поділяють на циклічні і безперервні. Отримання вихідного газу таким способом в даний час застаріло. Відзначимо лише, що практично при будь-якому режимі газифікації відношення  $H_2$  :  $CO$  в конвертованому газі менше теоретичного. Тому частина газу після очищення від домішок направляють на конверсію окису вуглецю водяною парою.



### 1.3 Характеристика допоміжних матеріалів (каталізаторів)

Основні вимоги, які ставляться до каталізатора синтезу метанолу: висока активність і селективність (направляти процес у бік переважного синтезу метанолу), стабільність в роботі, стійкість до коливань температури і велика механічна міцність. Каталізатори для синтезу метанолу поділяються на дві групи: цинк-хромові та мідні (цинк-мідь-алюмінієві та цинк-мідь-хромові). В даний час впроваджується каталізатор СМС-4 (Северодонецкий метанольный среднетемпературный). Цей каталізатор більш активний, ніж звичайний промисловий цинк-хромовий каталізатор; техніко-економічні показники роботи на ньому переважні: знижується витрата вихідного газу, збільшується ступінь перетворення окису і двоокису вуглецю, на 5-10 С знижується температура процесу синтезу.

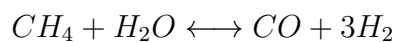
Останнім часом у зв'язку зі зміною сировинної бази (перехід на природний газ), вдосконаленням методів очищення газу і розвитком техніки в ряді країн використовують цинк-мідь-алюмінієві і цинк-мідні каталізатори. Каталізатори, що мають у своєму складі мідь, більш активні, ніж цинк-хромові, причому максимальна активність їх спостерігається при 220-260 С. У силу цієї особливості каталізатори на мідній основі зазвичай називають низькотемпературними. Висока активність при низьких температурах дозволяє проводити процес при тиску нижче 20 МПа, що значно спрощує апаратурне оформлення.

Розроблено та освоєно в промисловому масштабі каталізатор СНМ-1 (Северодонецкий метанольный низкотемпературный). Хімічний склад невідновленого зразка наступний : 52-54 %  $\text{CuO}$ , 26-28 %  $\text{ZnO}$ , 5-6 %  $\text{AlO}$ .

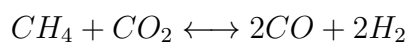
Мідний каталізатор швидко знижує активність при перегрівих, а в присутності сірчистих сполук утворюється неактивний сульфід міді.

## . Фізико-хімічні основи вибраного методу виробництва

Важливий процес утворення синтез-газу суміш  $CH_4 : H_2O : CO_2 = 1 : 3,3 : 0,24$  конвертується на нікелевому каталізаторі під тиском 3 МПа температури 850 – 870 С  
Реакція ендотермічна:

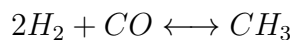


$$\Delta H = +206 \text{ кДж}$$



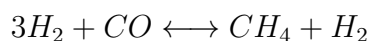
$$\Delta H = +247 \text{ кДж}$$

При температурі 350 – 400 С тиску 20–30 МПа та цинк-хромовому каталізаторі ( $ZnO \sim Cr_2O_3$ ), або при температурі 220 – 300 С тиску 5–10 МПа та мідних каталізаторах ( $CuO \sim ZnO \sim Al_2O_3$ ;  $CuO \sim Cr_2O_3 \sim ZnO$ ) відбувається перетворення синтез-газу на метанол:

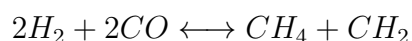


$$\Delta H = -111 \text{ кДж}$$

Оскільки рівновага дуже хитка і залежить від багатьох чинників можливі побічні реакції. Одночасно з прямою реакцією, особливо при зменшенні тиску і підвищенні оптимальної температури утворюються такі сполуки:

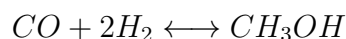


$$\Delta H = -206$$



$$\Delta H = -247$$

Проте за принципами Ле Шательє можна уникнути побічної фази синтезу. Рівновага реакції утворення метанолу. Процес отримання метанолу заснований на взаємодії водню і окису вуглецю:



$$\Delta H = -111 \text{ кДж}$$

Реакція може протікати як у прямому, так і в зворотному напрямках. Відповідно до закону діючих мас швидкість будь-якої хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин. Тоді швидкості прямої і зворотної реакцій виражаться рівняннями:

$$v_1 = k_1 [2] [2]$$

$$v_2 = k_2 [3]$$

де  $[H_2]$ ,  $[CO]$  і  $[CH_3OH]$ -концентрації водню, окису вуглецю та метанолу;  $k_1$ ,  $k_2$ -константи швидкості прямої і зворотної реакцій, значення яких залежать від температури. За умови рівноваги швидкості прямої і зворотної реакцій стають рівними:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[3]}{[2][2]}$$

$$k_1 [2] [2] = k_2 [3]$$

де  $K$  - константа рівноваги реакції

Значення константи рівноваги необхідно для розрахунку рівноважного виходу метанолу. Рівноважний вихід – це теоретичний максимальний вихід метанолу, який може бути отриманий з водню та окису вуглецю, взятих при даних концентраціях, температурі і тиску процесу. Константу рівноваги можна визначити як теоретичним, так і експериментальним шляхом. Константа рівноваги може бути представлена в різних одиницях виміру.

У технічних розрахунках зазвичай користуються виразом константи рівноваги через парціальний тиск компонентів. При підвищенні тиску і зниженні температури рівновага зсувається в бік збільшення виходу метанолу. У промислових умовах синтез метанолу здійснюється з газової суміші, що містить окрім водню і окису вуглецю також двоокис вуглецю.

### 3. Опис технологічної схеми виробництва та основного апарату

#### 3.1 Схема виробництва метанолу

Природний газ під тиском 3 МПа потрапляє до підігрівача 1 . Після підігріву він очищається від сірковмісних домішок в апараті 2 . В апараті 3 газ змішується з паром і оксидом карбону (IV) в пропорції  $CH_4 : H_2O : CO_2 = 1 : 3,3 : 0,24$  . Суміш поступає в трубчастий конвертор, де на нікелевому каталізаторі при температурі 850–870 С

відбувається паровуглекислотна конверсія газу. Конвертований газ потрапляє в котел-утилізатор 5, теплота газу використовується для отримання пари високих параметрів та нагріву в теплообміннику 6 поживної води, яка направляється в котел-утилізатор для усування малодисперсних частинок. Подальше охолодження та сепарація води проводиться в апараті повітряного охолодження 7 і сепараторі 8 в якому проходить доочистка газу.

Свіжу газову суміш стискають компресором 9 до 5 МПа, та з циркуляційним газом в теплообмінниках 10 і 11. Нагріта до 210 – 230 С за рахунок теплоти реакційних газів суміш поступає в колону 12 де відбувається синтез метанолу. Новоутворений газ відправляється в холодильник-конденсатор 13 для зміни фази, та в сепаратор 14 для відділення залишку реакційної суміші, яка в циркуляційному компресорі стискається і використовується для синтезу метанолу. Метанол-сирець ( 96 % спирту) збирається в цистерні 15.

#### 3.2 Схема колони синтезу

Реакційна суміш потрапляє в колону через вхід 1, проходить через електропідігрівач 3 та потрапляє в каталізаторну коробку, звідти через теплообмінник 4 виходить газоподібний метанол який виводиться через вихід 5.

#### 4. Обґрунтування вибору конструкційних матеріалів

Для підігрівача 1 слід взяти сталь Г13 або Х17Н2 через температуру і тиск та для захисту від газової корозії. Для змішувачів та теплообмінників 2 і 3 Х17, К12Х10 враховуючи підвищений тиск, температуру та газову корозію. Для трубчастого конвертора 4 можна використати ВСт 5, 50, 12Х18Н10Т, Х23Н20, але слід футувати шамотною цеглою для збереження тепла, щоб витримати тиск більш ніж оптимальний та газову електрохімічну корозію. В котлі-утилізаторі 5 можна використати ВСт 5, 50, також футувати шамотною цеглою. Теплообмінник 6 футувати шамотною цеглою та можна використати ВСт 5, 50, Х17 для захисту від агресивного середовища. Для апарату 7 повітряного охолодження 50, 15Х. Сепаратор 8 сконструювати з 50, 15Х, Х17 основна увага на захист від корозії. Компресор 9 слід зробити з міцного матеріалу через високий тиск, ВСт 5, Х17Н2, 60, 15ХМ. Для теплообмінників 10 і 11 слід використати ВСт 5, 50 та футувати. Корпус колони синтезу метанолу 12 слід сконструювати з міцного жаростійкого матеріалу 14Г2, 10ГС2Д, футувати, каталізаторну коробку з 15ХМ, 10ГС1Д приділити захисту від карбонільної корозії, теплообмінник 14Г2, електродігрівач з Б9М7Х3, для максимального проведення струму та захисту від корозії. Холодильник-конденсатор 13 виготовити з 15Х, 40ХФ, 50Г2 важлива міцність через перепади температури. Сепаратор 14 зробити з 15Х, 30ХР, 20НМ для захисту від корозії та збереженню міцності. Цистерну збору концентрованого метанолу 15 з 14Г2, 12Х18Н10Т, вона має бути міцна і дуже стійка до корозії.

## Висновки

На представленій схемі промислового синтезу метанолу були підібрані такі матеріали для апаратів:

1. Підігрівач Г13 або Х17Н2
2. Змішувач-теплообмінник Х17, К12Х10
3. Змішувач-теплообмінник Х17, К12Х10
4. Трубчастий конвертор ВСт 5, 50, 12Х18Н10Т, Х23Н20
5. Котел-утилізатор ВСт 5, 50
6. Теплообмінник ВСт 5, 50, Х17
7. Апарат повітряного охолодження 50, 15Х
8. Сепаратор 50, 15Х, Х17
9. Компресор ВСт 5, Х17Н2, 60, 15ХМ
10. Теплообмінник ВСт 5, 50
11. Теплообмінник ВСт 5, 50
12. Колона синтезу спирту 14Г2, 10ГС1Д
13. Холодильник-конденсатор 15Х, 40ХФ, 50Г2
14. Сепаратор 15Х, 30ХР, 20НМ
15. Цистерна 14Г2, 12Х18Н10Т.

## Перелік посилань

- 1 . Караваев. М. М. Производство метанола / М. М. Караваев, А. П. Мастеров. – М.: Химия, 1973. – 160 с.
- 2 . Лейбуш. А. Г. Производство технологического газа для синтеза аммиака и метанола из углеводородных газов – М.: Химия, 1971. – 286 с.
- 3 . <http://biodieselmach.com/methanol.htm>
- 4 . <http://www.5ka.ru/93/21914/1.html>
- 5 . <http://cyberleninka.ru/article/n/matematicheskoe-modelirovanie-protsessa-sinteza-metanola-s-pomoschyu-quantovo-himicheskikh-metodov-rascheta>
- 6 . <http://www.chem.com.ua/info/i3.php>
- 7 . <http://www.km.ru/referats/E2C9FE35327E49CFBCC85182529868D7>
- 8 . <http://www.skyrays.ru/product/stali.php>
- 9 . <http://e-him.ru/?page=dynamicsection=49article=526>
- 10 . <http://www.ngpedia.ru/id425335p1.html>
- 11 . <http://ref.rushkolnik.ru/v63647/>
- 12 . <http://www.findpatent.ru/patent/217/2175886.html>