# Физико-химическое обоснование основных процессов производства метанола

**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

u1 = *k1* [Н2]2 [СО]      u2 = 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.

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/C* 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.

При подготовке данной работы были использованы материалы с сайта http://www.studentu.ru