

LEZ 7 – appunti su industria del METANOLO – CH₃OH -

[premessa a relazioni sintetiche per esame - vedi docum. relazione anno '11]

• finalità:

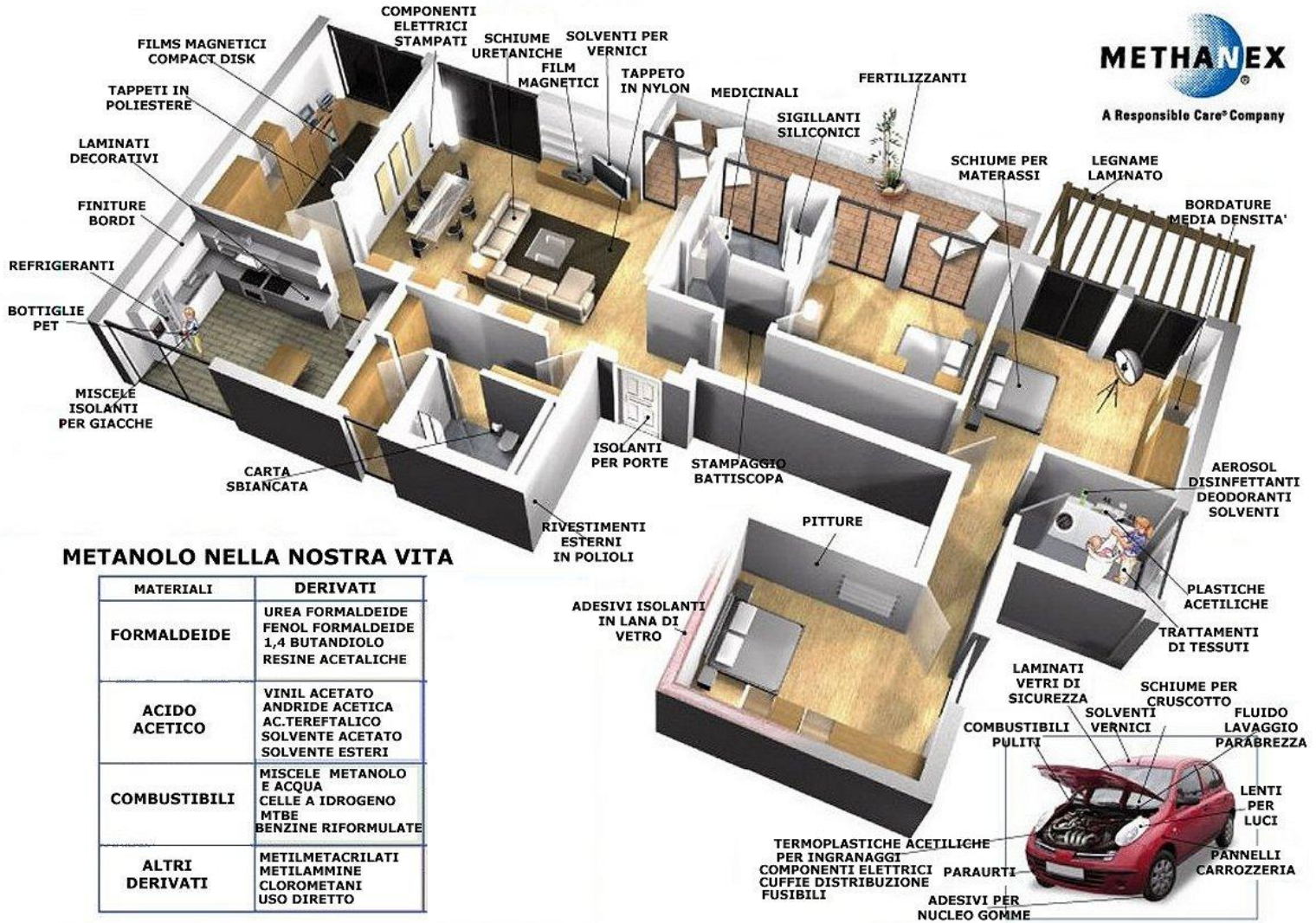
produzione **FORMALDEIDE** $\text{CH}_3\text{OH} + \frac{1}{2} \text{O}_2 [\text{aria}] = \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$ intermedio per di resine fenoliche

produzione **ACIDO ACETICO** $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$; [→ vinile acetato e polimeri; esteri vari]

produzione **OLEFINE** $2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$; $3\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ [deidratazione]

produzione **MTBE, DME, MTG**(methanol to gasoline), R. melamminiche ed anticongelanti, esteri (ftalato-tereftalato di metile), solvente e disinfettante, uso diretto come combustibile, produzione di benzine ...

USI PRINCIPALI DEL METANOLO



METANOLO NELLA NOSTRA VITA

MATERIALI	DERIVATI
FORMALDEIDE	UREA FORMALDEIDE FENOL FORMALDEIDE 1,4 BUTANDIOLO RESINE ACETALICHE
ACIDO ACETICO	VINIL ACETATO ANDRIDE ACETICA AC.TEREFALICO SOLVENTE ACETATO SOLVENTE ESTERI
COMBUSTIBILI	MISCELE METANOLO E ACQUA CELLE A IDROGENO MTBE BENZINE RIFORMULATE
ALTRI DERIVATI	METILMETACRILATI METILAMMINE CLOROMETANI USO DIRETTO

• produzione:

(1) produzione **gas sintesi** – (2) **sintesi** del metanolo

FASE 1

produzione di **gas di sintesi CO+H₂** ottenuto da **metano** o idrocarburi leggeri [cfr.ind. NH₃]; da **syngas** prodotto da gassificazione di carbone, o delle **biomasse**. [cfr.oltre]

- **PROCESSO BASE:** [→vedi ind.NH₃]

steam reforming: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO} + 3 \text{H}_2$ [$\Delta\text{H}^\circ = +206 \text{ kJ/mol}$]

lettura della reazione:

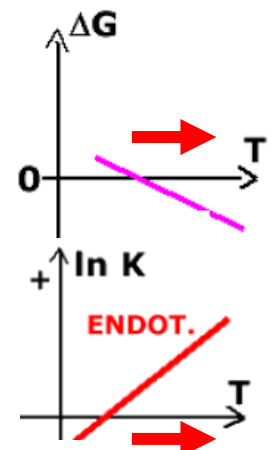
- endotermica [$\Delta\text{H}^\circ > 0$]; aumento n°moli [$\Delta n > 0$]; disordinante [$\Delta\text{S}^\circ > 0$];

► condizioni effettive di reazione: T=800°C p=20bar; cat. Ni/Al₂O₃

a stadi: (1) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{v}) \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$ T=800°C; (2) $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2$ T=1000°C;

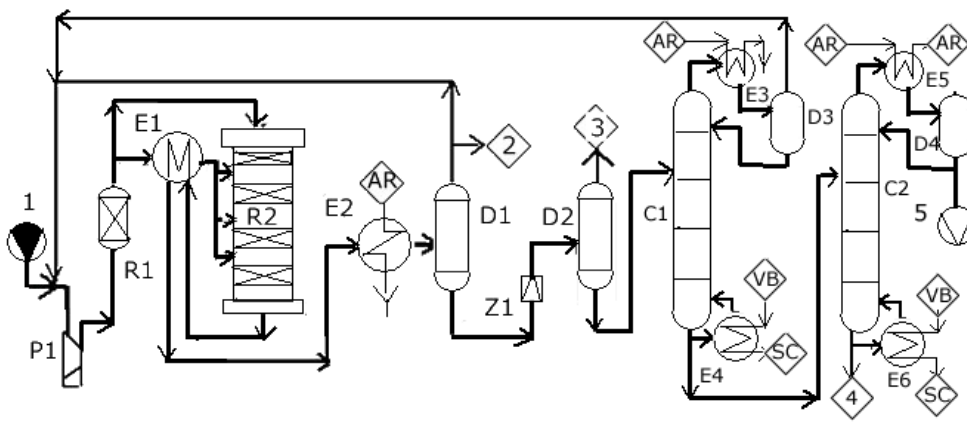
uso moderata pressione p ≈ 28 ÷ 40 bar (le reazioni sono **sfavorite** dalla p), per dimensioni minori di apparecchiature, per favorire l'assorbimento successivo della CO₂ e per ridurre il rapporto di compressione richiesto ai compressori del ciclo di sintesi dell'ammoniaca)

(altro processo: ossidazione parziale – vedi ind.NH₃)



FASE 2

SCHEMA DI PROCESSO LURGI PRODUZIONE E RAFFINAZIONE DI METANOLO:



legenda:

- 1 GAS DI SINTESI
- 2 SPURGO per abbassare % inerti
- 3 SCARICO GAS residui
- 4 PRODOTTI PESANTI
- 5 METANOLO GREZZO
- P1 COMPRESSORE
- R1 PREREAZIONE
- R2 REATTORE CATALITICO A QUENCH
- E1 SCAMBIATORE recuperatore
- E2,3,5 CONDENSATORI
- D1 SEPARATORE ALTA PRESSIONE
- Z1 ABBASSAMENTO DI PRESSIONE
- C1,2 COLONNE DISTILLAZIONE
- PURIFICAZIONE SEPARAZIONE
- D2 SEPARATORE BASSA PRESSIONE
- D3,4 SERBATOI CONDENSA
- E4,6 RIBOLLITORI

- SINTESI DEL METANOLO CH_3OH

a) REAZIONI DELLA SINTESI:

reazione principale	(1) $\text{CO} + 2 \text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$	esotermica, $\Delta H^\circ = -90,7 \text{ kJ/mol}$ a 298K 50bar [favorita da cat. Cu]
reazione secondaria	(2) $\text{CO}_2 + 3 \text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	esotermica, $\Delta H^\circ = -49,6 \text{ kJ/mol}$ a 298K 50bar; diminuisce il surplus di H_2 se il gas di sintesi è prodotto con reforming, e in presenza di CO_2 ;
reazione di equilibrio	(3) $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	endotermica, $\Delta H^\circ = +41 \text{ kJ/mol}$ a 298K 50bar [water gas shift]

Reazione (2) somma di (1)+(3), r.indipendenti;

b) studio TERMODINAMICO:

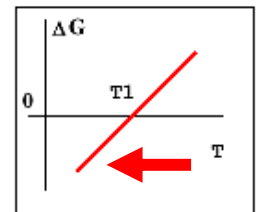
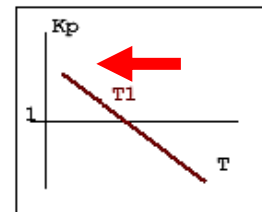
reazioni [1] [2]: $\Delta H^\circ < 0$ esotermiche; $\Delta S^\circ < 0$ ordinanti; $\Delta n < 0$ reazioni con diminuzione n°moli;

► favorite da basse temperature e alte pressioni;

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = 0 \text{ per } T_1 = 135^\circ\text{C} \text{ (408 K)}$$

a 225°C 75bar la conversione da CO a metanolo $\leq 60\%$;

$k_p[1] = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{(p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}^2)}$; la k_p di equilibrio, funz.(T,p) ha un andamento favorevole (reazioni [1;2] spostate verso destra) per valori $< T_1 = 135^\circ\text{C}$, ma con cinetiche sfavorevoli;



c) studio CINETICO:

• uso di catalizzatore selettivo: $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ [su inerte], più recente, oppure $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ [TOPSØE];

• condizioni di reazione: $T = 240^\circ \div 300^\circ\text{C}$; $p = 50 \div 100 \text{ bar}$

Reazioni secondarie: portano alla formazione di CH_4 , H_2O , CO_2 , C, etanolo, alcoli superiori, etere metilico: $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$; $2\text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$;

$2\text{CO} + 4\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$;...queste reazioni sono in parte inibite con l'uso di un catalizzatore selettivo



d) studio IMPIANTISTICO:

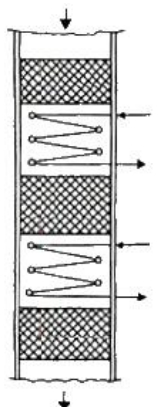
Il processo attuale lavora a $250^\circ \div 270^\circ\text{C}$ e $80 \div 100 \text{ bar}$, con reattori in acciaio altamente legato.

La sintesi è un processo *esotermico* di equilibrio; la reazione ha 2 fattori contrastanti: la **velocità aumenta** all'aumento di *temperatura*, ma la **resa** di equilibrio *diminuisce* (R.eso);

tipi di reattori:

-adiabatici a stadi di catalisi con opportuni **raffreddamenti** intermedi esterni;

-reattori isotermi, più usati: p.es. il reattore a tubi dritti ad acqua bollente (Boiling Water Reactor, BWR); con recupero di energia come vapore.



e) problematiche ECONOMICHE-IMPIANTISTICHE - AMBIENTALI

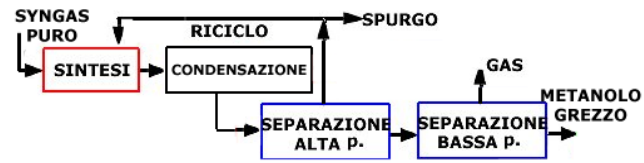
- necessaria **desolforazione** del gas naturale per evitare l'avvelenamento dei catalizzatori .
- **recupero energia** degli effluenti con produzione di vapore ad alta pressione da cui si può recuperare energia meccanica espandendolo in turbina ed energia termica.
- costi di installazione e gestione;
- richiesta e costo del metanolo;
- produzioni con rese le più elevate possibili, con rimozione di calore efficiente e economico;
- costi di funzionamento in **pressione**, anche se con apparecchiature più ridotte;
- problemi di **sicurezza** e materiali per le alte pressioni.

FASE 3

SEPARAZIONE DEI PRODOTTI:

dopo la sintesi si ha **recupero** di energia e condensazione dei gas; segue quindi la **separazione** ad alta e bassa pressione, da cui si ottiene il metanolo **grezzo**;

data la conversione non elevata, si ha **ricircolo** di gas non reagiti, previo **spurgo** di gas inerti (CH_4 N_2 Ar) che abbassano la resa e favoriscono prodotti indesiderati. Lo spurgo è usato come fuel (combustibile).



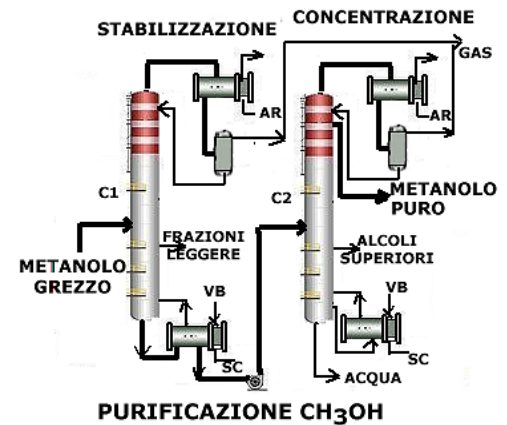
DISTILLAZIONE DEL METANOLO GREZZO

La sezione di distillazione del metanolo provvede alla rimozione dell'acqua e dei sottoprodotti, alcoli superiori; [il metanolo uscente è a circa 11% moli]; si opera con un impianto a 1-3 colonne, a seconda del grado di purezza e dell'uso del metanolo richiesto [fuel, solvente, materia prima per chemicals, grado AA -più puro-];

IMPIANTO A 2 COLONNE:

(1)colonna di **stabilizzazione** a $p \approx 2-3$ bar: rimozione dei gas disciolti e sottoprodotti leggeri, eteri chetoni aldeidi...;[o col.stripping]

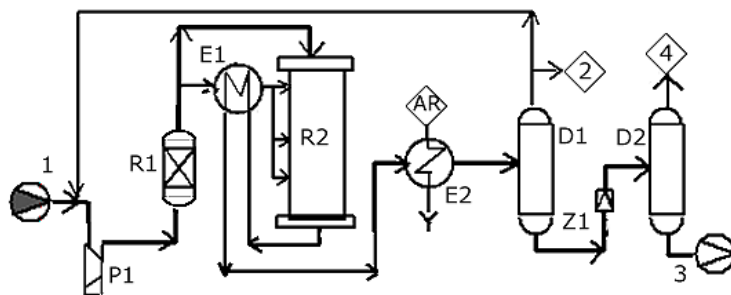
(2)colonna di **concentrazione** [distillazione]: separazione del metanolo dall'acqua, da alcoli superiori e etanolo, spurgo e ricircolo gas;[→metanolo AA, 99,8%]



PURIFICAZIONE CH_3OH

APPENDICE 1 -

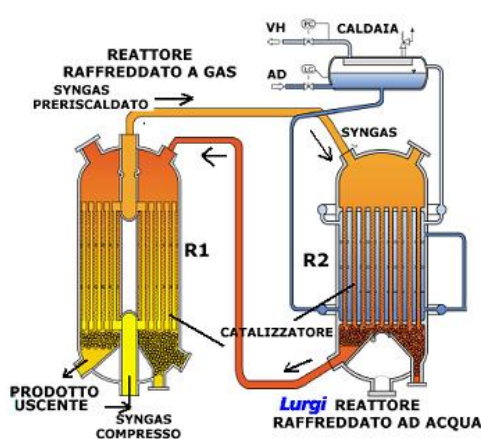
SCHEMA DI DISEGNO SEMPLIFICATO DEL PROCESSO LURGI DI PRODUZIONE DI METANOLO DA GAS DI SINTESI PURO



by A.Tonini

- 1 GAS DI SINTESI
- 2 SPURGO per abbassare % inerti
- 3 METANOLO GREZZO
- 4 SCARICO GAS residui
- P1 COMPRESSORE
- R1 PREREATTORE
- R2 REATTORE CATALITICO A QUENCH
- E1 SCAMBIATORE recuperatore
- E2 CONDENSATORE
- D1 SEPARATORE ALTA PRSSIONE
- Z1 ABBASSAMENTO DI PRESSIONE
- D2 SEPARATORE BASSA PRESSIONE

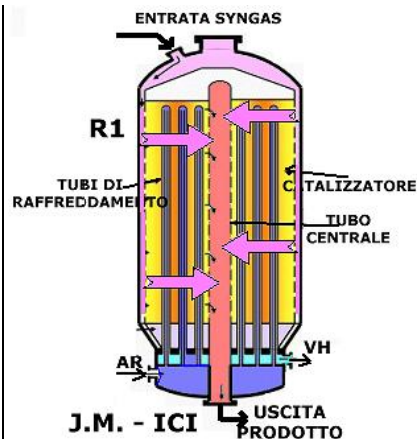
REATTORISTICA:



PROCESSO LURGI - ISOTERMO b.p. -

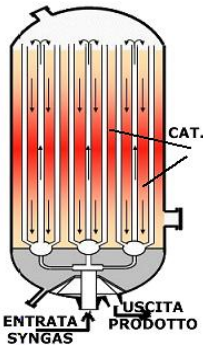
reattori tubolari a bassa pressione catalizzatore interno tubi;
R1: preriscaldatore del syngas e completam. di sintesi;
R2: reattore principale a $T=240^\circ C$ $p=70$ bar; rapporto di ricircolo ridotto; alta conversione ($T \ll$ resa conv.>>) e efficienza energetica;

cat. a lunga vita; capacità fino a 5000ton/gg;

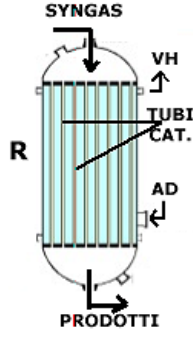


PROCESSO JOHNSON MATTHEY DAVY (ICI) - ISOTERMO-

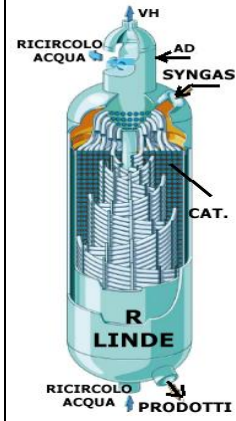
R1 a flusso radiale e raffreddamento acqua vapore; impianti di buona potenzialità, basse perdite di carico, buon uso catalizzatore e elevata conversione ed efficienza;
 $T=250^\circ C$ $p=80$ bar; capacità 1500-2000 ton/gg; anche R a flusso assiale;



PROCESSO DAVY JOHNSON MATTHEY – ISOTERMO – TCC (tube cooled converter)
 R a raffreddamento con syngas entrante; inizio reazione a 240°C; buon uso del catalizzatore; semplice struttura; capacità ≈2000ton/gg



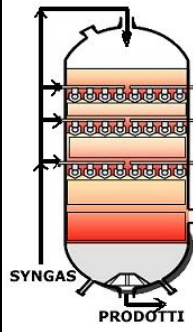
HALDOR TOPSØE-LURGI -BWR - ISOTERMO
 R a fascio tubiero con catalizzatore interno tubi (BWR) raffreddato da acqua bollente, con buon controllo T tramite p_{VAP} ; T=250°C p=100bar; basso ricircolo elevata conversione (99,9%), costo elevato; capacità a 1500-2000 ton/gg, più elevate per R in parallelo; spesso con R precatalisi; syngas da reforming autotermici;



PROCESSO LINDE ISOTERMO
 R a letto fisso isoterma, elevate prestazioni;

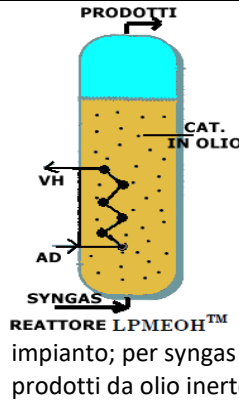
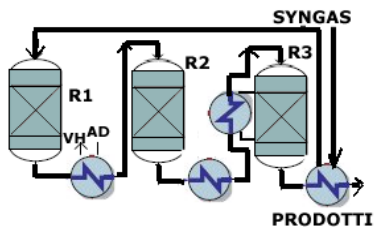


PROCESSO IMC CASALE - ISOTERMO
 R a flusso assiale radiale con raffreddamento a piastre, nel letto catalitico, percorse da syngas o acqua o altri fluidi di raffreddamento; migliore regolazione del profilo termico; T=300°C p=80 bar; capacità fino a 7000ton/gg per reattore;



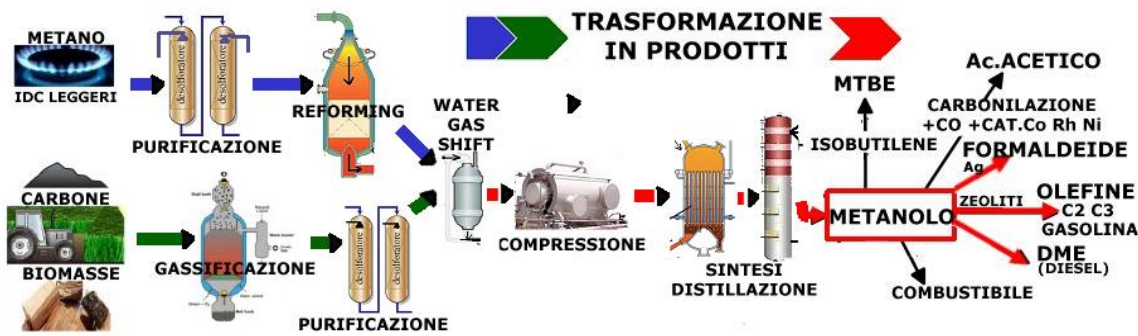
PROCESSO A QUENCH ICI e MITSUBISHI – ADIABATICO -
 R con quench a gas fresco, bassa p, adiabatico con raffreddamenti rapidi, senza recupero calore; impianto economico, ma bassa utilizzazione catalizzatore e conversione (T>); a volte con sistemi a tubi di raffreddamento aria o acqua; con ricircolo 5-7%; [R.Mitsubishi T=200-280°C p=50-150bar]

PROCESSO CON REATTORI ADIABATICI - TOPSØE
 uso di più reattori adiabatici a letto fisso in serie con interposti raffreddamenti; bassi costi di investimento, bassa conversione ed efficienza, alti riciccoli;

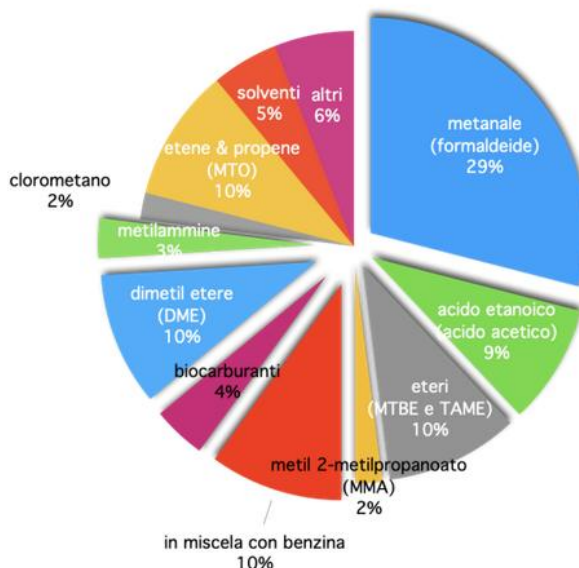


PROCESSO IN FASE LIQUIDA E LETTO FLUIDO – LPMEOH –
 catalizzatore $\phi=10\mu\text{m}$ in olio inerte minerale; serpentino immerso; buona dispersione di calore; elevate conversioni per passaggio; impianto con struttura resistente e versatile, anche produzioni elevate e coproduzione metanolo ed energia (VH); produce meno H₂O, con alcool di elevata purezza; reintegro progressivo di cat.esausto senza fermata impianto; per syngas di ≠composizione; problemi di separazione prodotti da olio inerte; [Air Products and Chemicals, Inc.]

APPENDICE 2



Impieghi del metanolo



APPENDICE 3

La produzione dell'**e-metanolo** avviene attraverso un processo particolarmente innovativo. L'idrogeno si ricava attraverso l'utilizzo di un elettrolizzatore. Dopodiché, questo elemento viene trasformato in metanolo verde mediante una catalisi con l'anidride carbonica.

<https://www.chimicaindustrialeessenziale.org/prodotti-chimici-di-base/metanolo/>

Carburante

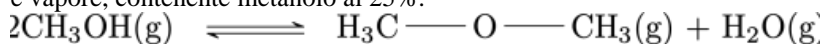
Il metanolo è destinato a divenire uno dei principali combustibili per le automobili, sia direttamente come combustibile liquido miscelandolo alla benzina, sia nelle celle a combustibile, dove può essere usato per preparare, in situ nell'auto, l'idrogeno per le celle. Mentre fino a pochi anni fa solo una piccola quantità di metanolo era direttamente utilizzata come carburante nelle automobili, ai giorni d'oggi questo uso sta andando via via ad incrementare. In Cina la benzina è miscelata con metanolo (fino al 15%) senza la necessità di riprogettare i motori. Con alcune riprogettazioni meccaniche è possibile utilizzare fino all'85% di metanolo. Il vantaggio per la Cina è rappresentato dal fatto che il metanolo può essere prodotto sia dal carbone che dalla biomassa tramite gas di sintesi. Questa enfasi sull'uso del metanolo come carburante si riflette nei dati sulla produzione globale di metanolo. Pertanto, in tutto il mondo, l'uso del metanolo come carburante rappresenta ora il 10% (circa 7 milioni di tonnellate all'anno) ma si prevede che aumenterà ancora nei prossimi anni.

In Cina l'uso del metanolo come carburante è aumentato del 25% all'anno dal 2000 al 2015.

Produzione di combustibili

(i) Il processo MTG

Il gas di sintesi può essere convertito in combustibili liquidi. Un modo possibile è quello di utilizzare il processo Mobil MTG (methanol to gasoline). Il metanolo viene convertito in alcani e idrocarburi aromatici adatti alla benzina (idrocarburi da 5 a 8 atomi di carbonio), facendo passare inizialmente il vapore sull'allumina a circa 600 K. Si produce una miscela in equilibrio di metanolo, dimetil-etero (DME) e vapore, contenente metanolo al 25%:



etere dimetilico

Questa miscela di gas viene quindi fatta passare su un letto di zeolite nella sua forma acida HZSM-5, riscaldata a 650 K, per produrre la miscela di idrocarburi (con 5-10 atomi di carbonio) da utilizzare come benzina.

Il DME può essere utilizzato in modo diverso. Sebbene sia un gas a temperatura ambiente, può essere facilmente liquefatto sotto pressione ed è considerato un interessante carburante alternativo al gasolio. Per il suo uso i veicoli necessitano di un motore ad accensione spontanea per compressione con un sistema di alimentazione sviluppato appositamente per funzionare con il DME. Ci sono state numerose dimostrazioni di veicoli a DME in Europa e negli Stati Uniti, inclusa una in cui un cliente ha utilizzato 10 veicoli per 750.000 miglia. Gli standard di emissione per il particolato possono essere rispettati senza l'uso di filtri. Come con i veicoli diesel convenzionali, le emissioni di ossidi di azoto (NOx) possono essere ridotte nel modo usuale con una soluzione di urea.

Il DME è anche miscelato con gas di petrolio liquefatto (GPL) come combustibile per uso domestico. Il suo uso principale attualmente, tuttavia, è come propellente per aerosol.

Il primo impianto MTG è stato costruito in Nuova Zelanda e sono in fase di costruzione nuovi impianti che potranno così rispondere alla domanda crescente di metanolo e ammoniaca, visto che entrambi necessitano di gas di sintesi.

Questi processi possono fornire un percorso per produrre sostanze chimiche dalla biomassa. La biomassa viene convertita in gas di sintesi, quindi in metanolo e quindi in combustibili liquidi.

Metanolo "verde"

Ci sono stati importantissimi sviluppi negli ultimi anni per produrre metanolo tramite processi "verdi".

Qualsiasi biomassa solida, inclusi ad esempio i rifiuti agricoli, urbani e industriali, può essere utilizzata per produrre gas di sintesi per mezzo di tecniche simili alla sua produzione dal carbone.

Sviluppi più recenti includono un impianto in Olanda che utilizza 1,2,3-propantriolo liquido (glicerolo), un sottoprodotto della produzione di biodiesel da grassi animali e oli vegetali, per produrre il gas.

Un altro percorso "verde" prevede l'uso di anidride carbonica di scarto. Sebbene il primo impianto di questo tipo sia collegato all'energia geotermica, potrebbe nel futuro essere utilizzato per esempio per convertire anidride carbonica di scarico dai forni da calce e dalla produzione di acciaio, in metanolo.

- PROCESSO di produzione di SYNGAS da BIOMASSE o CARBONE:

MATERIE PRIME:

biomasse: residui di lavorazioni agricole, scarti ind. legno e

materiali ligno cellulosici,...;

carbone o coke di petrolio;

PROCESSO:

1- GASSIFICAZIONE: $T=800^{\circ}-1300^{\circ}C$, $p=1-30$ bar; → **syngas grezzo**;
[vedi documento a parte su gassificazione/pirolisi BIOMASSE];

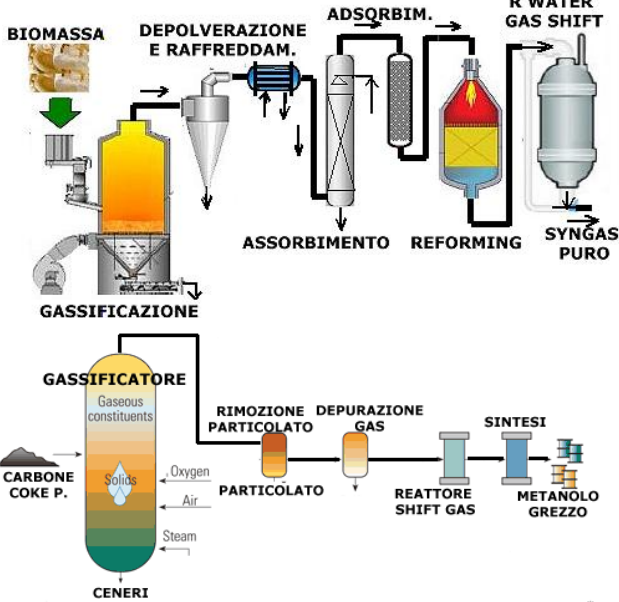
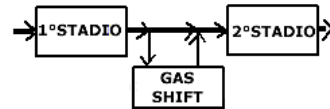
2- PROCESSI DI DEPURAZIONE DESOLFORAZIONE DEL SYNGAS
[alcuni dei trattamenti **possibili**, scelti a seconda delle esigenze]:

composizione del syngas grezzo: H_2 CO CH_4 H_2O CO_2 N_2 ; H_2S COS NH_3 C_xH_y e tar, polveri,...;

a) separazione polveri con cicloni, filtri a maniche, a ceramica;

b) assorbimento a umido con solventi: → eliminazione H_2S COS NH_3 HCl CO_2 idc. pesanti (tar); [metanolo– MEA processo più economico con minore efficienza...]

2) processo RECTISOL : assorbimento in colonne con metanolo puro a $T=-30^{\circ}/-60^{\circ}C$;
sistema impiantisticamente complesso e



costoso ma molto efficiente;

SCHEMA: - 1° stadio abbattimento H_2S ; - stadio "gas shift": per portare il modulo $M \cong 2.03$ e $CO_2 < 3\%$ e conversione di COS a $H_2S + H_2O$; - 2° stadio abbattimento completo;

c) adsorbimento su Carboni attivi;

d) reforming con H_2O_{VAP} del gas di gassificazione della biomassa;

e) Reattore water gas shift [se non fatto in precedenza]: reazione $CO + H_2O = CO_2 + H_2$, per regolazione del rapporto M;

f) Reattore di presintesi con Cu: abbatte inquinanti residui e H_2S ;

3- SINTESI DEL METANOLO – [come esposto in precedenza]

[INIZIO]