

A metanol szintézis

Tungler Antal

Emeritus professzor

MTA Energiatudományi Kutatóközpont

2019

Bevezetés

- Metanol- további elnevezések metilalkohol, metilkarbinol, faszesz- egy régóta ismert szerves vegyület, képlete CH₃OH.
- A legegyszerűbb primer alkohol, kis sűrűségű, színtelen, illékony, gyúlékony és **mérgező** folyadék.
- A metanol a jövőben is lehet alternatív motorhajtóanyag, számos szintézis kiindulási anyaga (MTBE), gyakran használt oldószer.
- A metanol iránti igény nő a világban.

H

Fizikai tulajdonságok

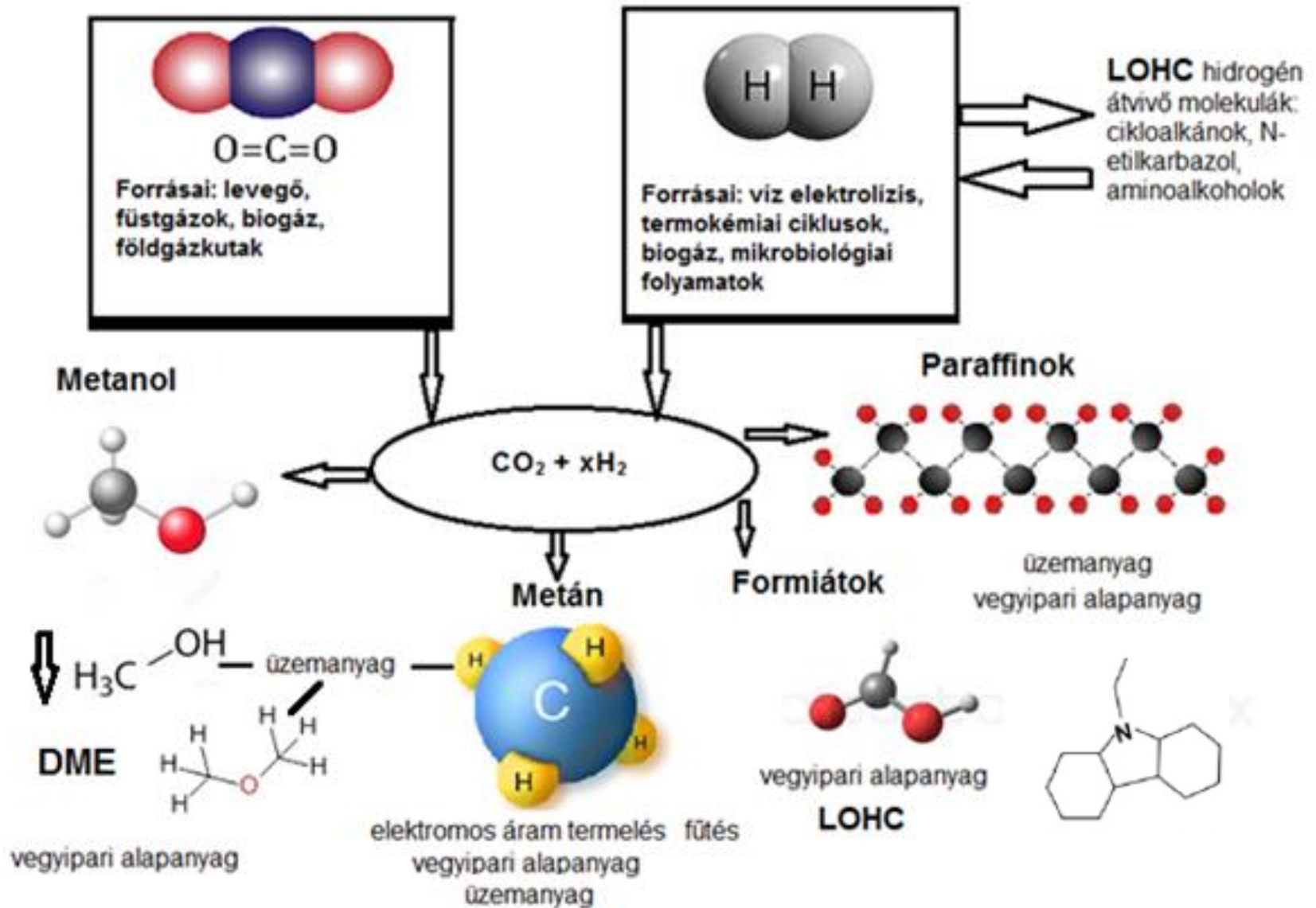
Molekula tömeg	32.4
Kritikus hőmérséklet	239.49°C
Kritikus nyomás	8.097 MPa
Hármaspont hőmérséklet	-97.56°C
Hármaspont nyomás	0.10768Pa
Forráspont	64.7°C
Olvadáspont	-97.68°C
Sűrűség	0°C 0.8100 g/cm ³ 20°C 0.7913 g/cm ³ 25°C 0.78664 g/cm ³
Viszkozitás	Folyadék 0.5513 mPa s Gőz 9.98× 10 ⁻³
Vízoldhatóság	Vízzel minden arányban elegyedik

A metanol, mint energiatároló anyag

A megújuló forrásokból nyert energiatermelés időbeli teljesítménye, a biogáz és a geotermális energia kivételével, szélsőséges értékek között változik, ezért szükség van tároló kapacitások létesítésére a kis teljesítményű időszakok áthidalására a folyamatos energiaellátás, elsősorban az elektromos energia ellátás biztosítására. Ahogy a megújuló energiatermelésben, úgy a tárolásban is többféle eljárás, a nagy és a diverzifikált kisebb kapacitású berendezések egymást kiegészítő használata bizonyul jó megoldásnak.

Oláh György és munkatársai „Kőolaj és földgáz után: a metanolgazdaság” című munkája részletesen taglalja az általunk is vizsgálandó kérdéseket, sokan erre hivatkozva teszik le a voksot a metanol, mint sokféle bázison előállítható energiahordozó, tároló és üzemanyag mellett. Érvelésük elsősorban a hidrogéngazdaság ellenpéldájaként, annak versenytársaként mutatja be a metanolt.

Energiahordozó gázok, forrásaik és a termékek



A metanol (szintézis) története

- Tiszta metanolt először 1661-ben Robert Boyle állított elő, ladaszesznek nevezte, magyarul faszesz, mert lada készítéshez használt fa száraz lepárlásával kapta.
- Mittasch és munkatársai a szintézisgázból ($\text{CO} + \text{H}_2$) Fe katalizátoron 1913-ban állítottak elő metanol tartalmú elegyet a BASF-nél.

1923-ban Matthias Pier szintén a BASF-nél fejlesztette ki az első szelektív metanol szintézis katalizátort, ami a szénből nyert szintézisgázból állított elő metanolt. Ez a cink és krómoxid tartalmú katalizátor nem volt mérge érzékeny, bár erélyes körülmények között működött.

Nyomás 25 – 35 MPa

Hőmérséklet 350-400°C.

H

- Az 1960-as években az ICI fejlesztette ki a kisnyomású metanol szintézist földgáz bázison előállított szintézisgázt felhasználva. Ez az alapanyag sokkal kevesebb kénszennyezést tartalmazott, ezért az aktívabb Cu tartalmú katalizátort lehetett alkalmazni. A szintézis gáz jelentősebb mennyiségű széndioxidot is tartalmaz.

Nyomás 5-10 MPa

Hőmérséklet 200-300°C

Ma a világban elsősorban ezzel az eljárással gyártják a metanolt, a gazdaságos üzemméret 500e és 1000e to/év között van.

Value Chain - Methanol



Feedstocks

Product

Derivatives

Products / End Uses

Sectors

Natural Gas



Methanol

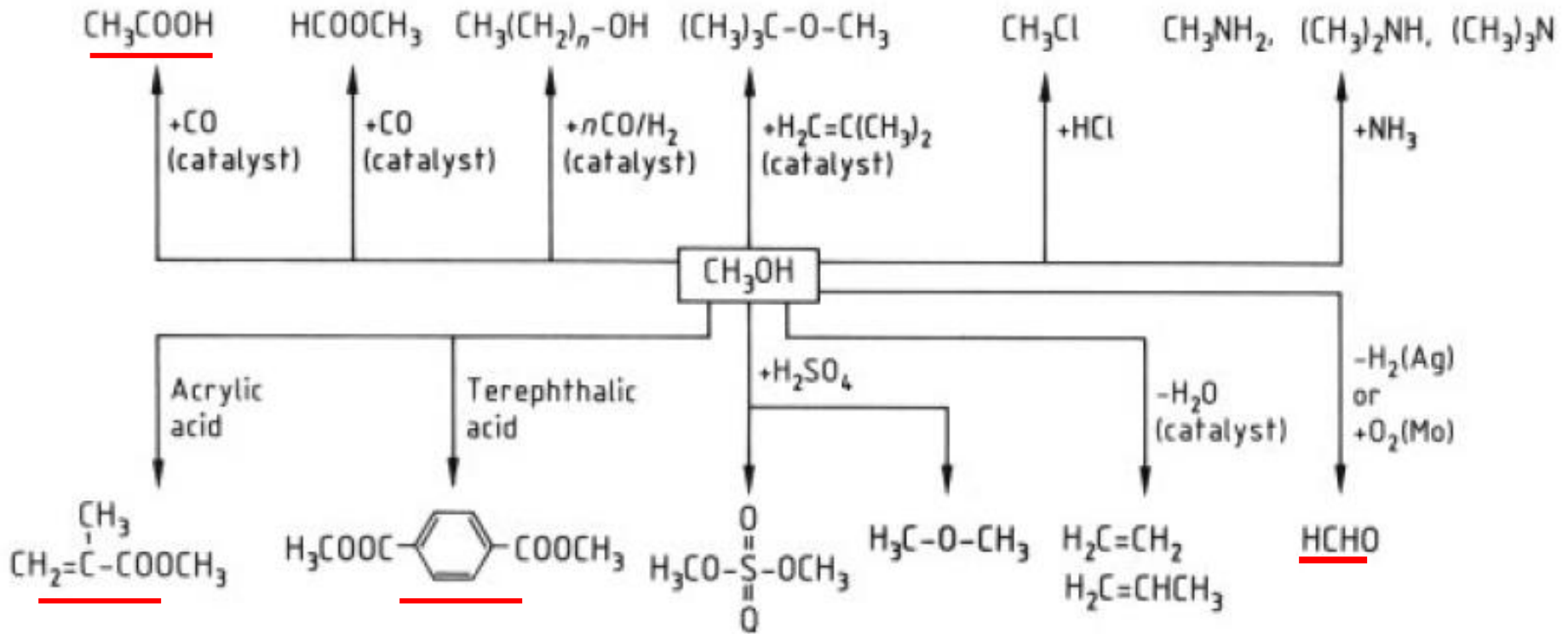


- Formaldehyde
- Acetic Acid
- MMA
- MTBE
- DME
- Gasoline
- MTO/MTP
- Biodiesel

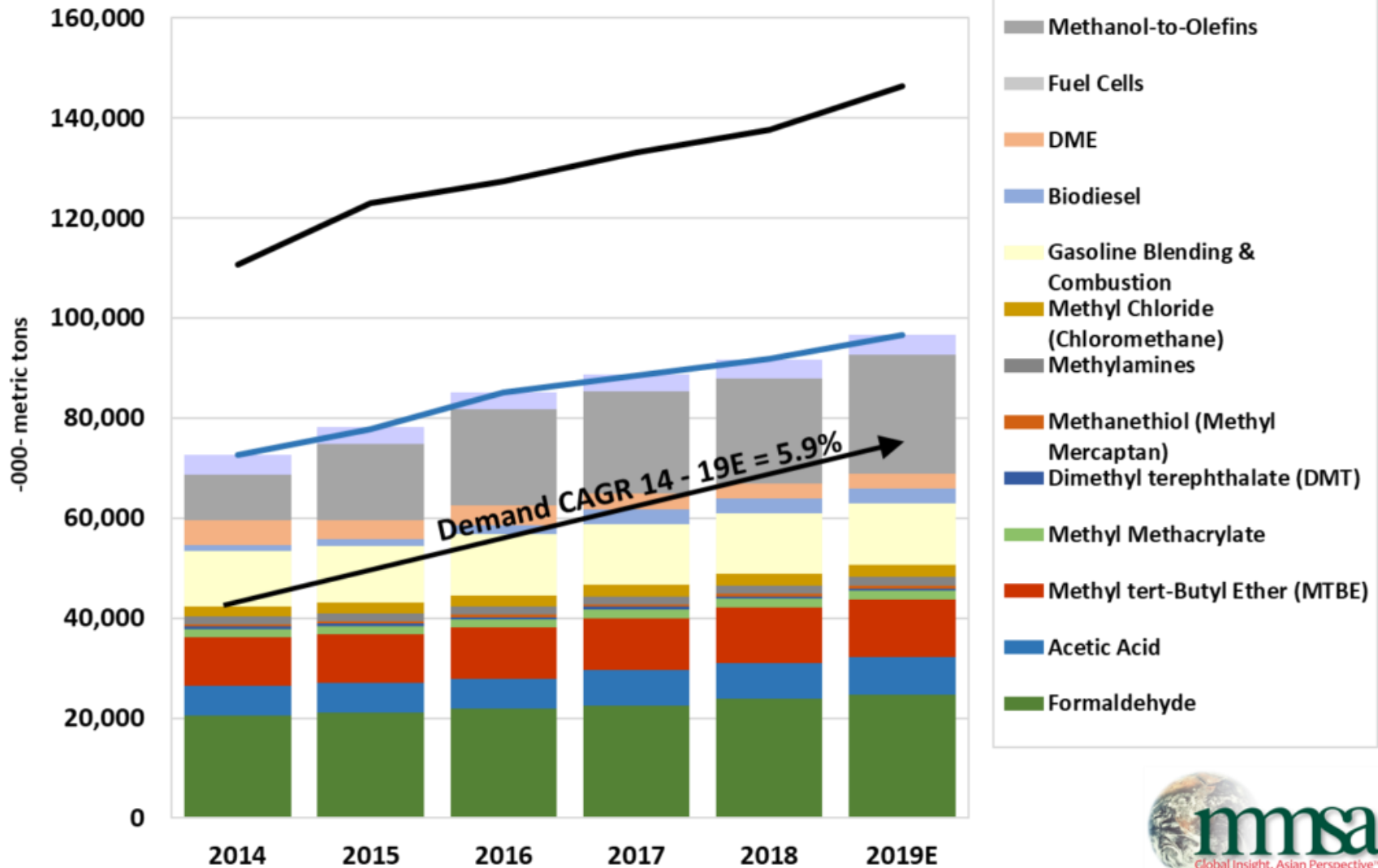
- UF/PF Resins
- Polyacetals
- MDI
- VAM
- Acetate Esters
- Acetic Anhydride
- PTA
- Gasoline Additive
- Olefins
- Fuels

- Construction
- Automotive
- Electronics
- Appliances
- Paints/Coatings
- Insulation
- Pharma
- Packaging (PET Bottles)
- Solvents

A metanol felhasználása szintetikus célra



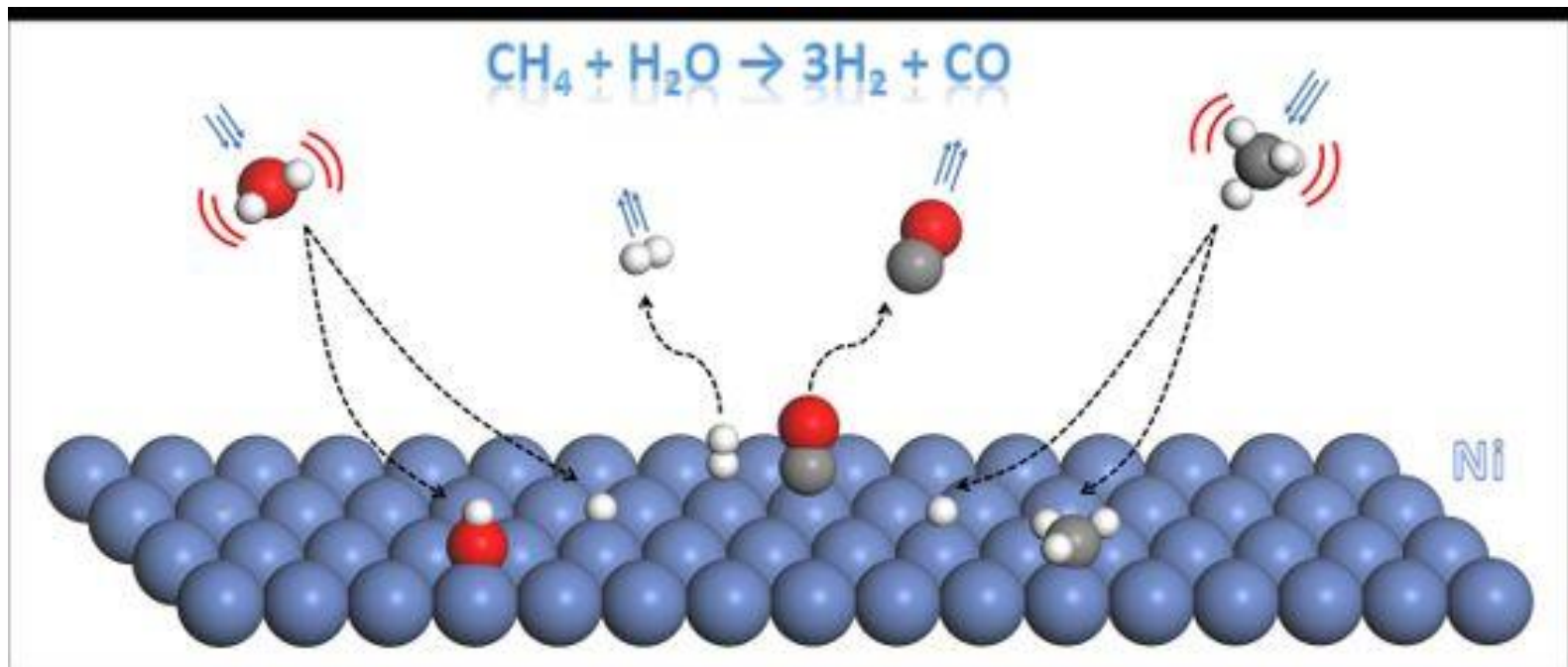
MMSA Global Methanol Supply and Demand Balance 2014 - 2019E



Metanol üzemek főbb részei

- 1- Nyersanyag tisztítás.
- 2- Reformálás.
- 3- Metanol szintézis.
- 4- Metanol tisztítás.

A Ni katalizátoron lejátszódó metán vízgőzös reformálási reakciója



Metanol szintézis fő reakciói

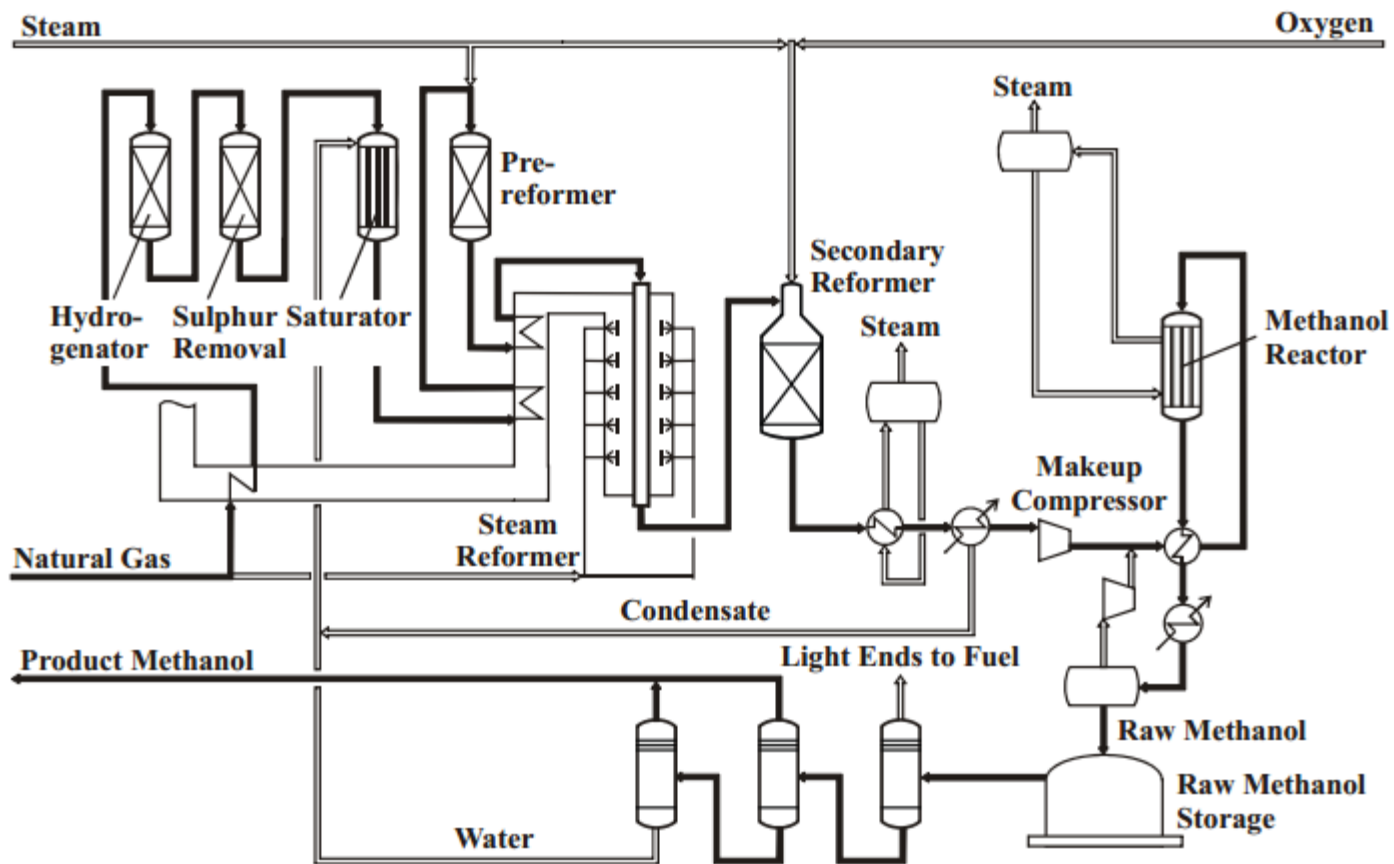


A reakciók, a CO és a CO₂ szelektív, metanollá történő hidrogénezése ZnO-Cr₂O₃ és CuO(Cu)-ZnO katalizátorokon megy végbe nagy hőmérsékleten és nyomáson (60–80 bar, 250–280°C) .

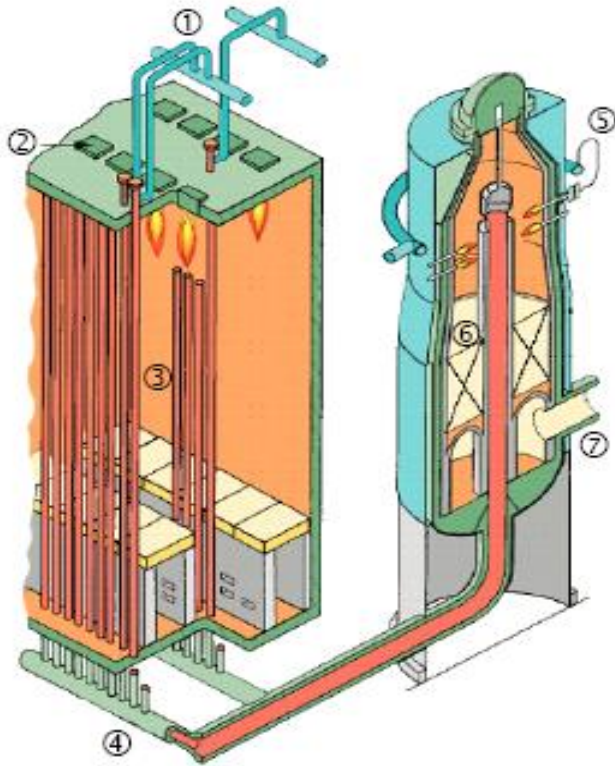
A Zn promotor nemcsak a katalizátor aktivitását, de a reakció mechanizmusát is megváltoztatja.

A Cu Janus-arc jellege, a kétféle aktív hely, a Zn-el promoveált és a nem promoveált helyek jelenléte feloldotta a régi ellentmondást a Cu/Zn szinergetikus hatással kapcsolatosan a metanol szintézisében. Azon kevés ipari folyamatok közé tartozik a metanol szintézis, ahol az atomi szinten ismeretesek a részfolyamatok.

Schlögl et al. Chem Cat Chem 2015



Metanol szintézis folyamatábrája



Uhde radiációs és szekunder vízgáz reformer

1) gázbevezetés, 2) égők, 3) reformáló csövek, 4) elvezetés, 5) levegő bevezetés, 6) katalizátor ágy, 7) gázelvezetés

Reformáló csövekben Ni katalizátor töltet, nyomás 10-20 bar, hőmérséklet 850°C körül

Katalizátorok

Different types of catalyst for reactor

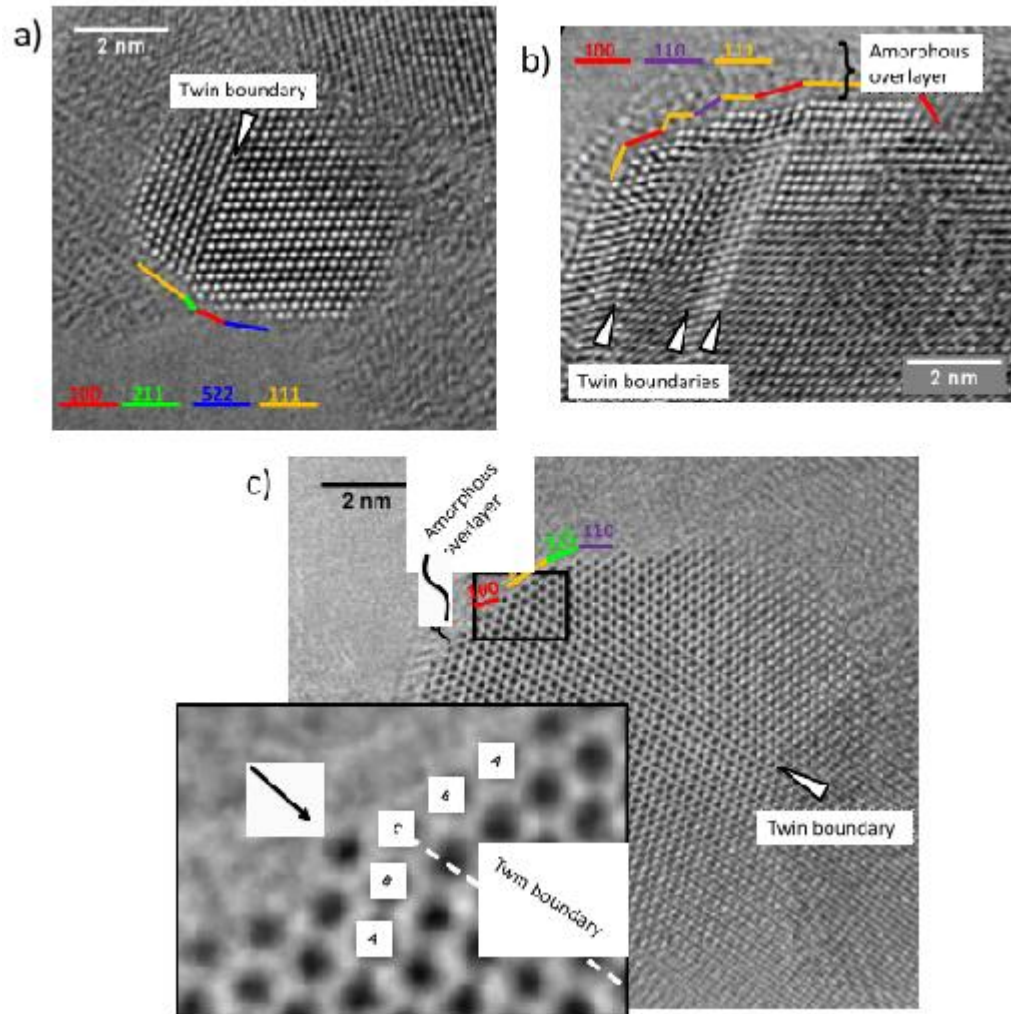
Catalyst	Definitions	Content	Pressure	Temperature	Poisoned
	zinc, copper, and chromium		10 MPa	315 °C	
		72 % zinc oxide, 22% chromium(II), 1 % carbon, 0.1 %chromium (VI)	20 Mpa	300 - 400 °C	Low Sulfur, chlorine and phosphorus feed impurities (1924)
ICI	copper, zinc and Al	copper 60%	Low	270 °C	above 270 oC there is loss of copper surface area
Titania and zirconia on Cu/Sio2	50 % of Zro2 and 50 % ofTio2 on Cu/Sio2	Cu/Sio2	.65 Mpa	448 - 573 K	methanol synthesis activity seven fold
zirconia on Cu/Sio3	Zro2 Cu/Sio2	Cu/Sio2	.65 Mpa	448 - 573 K	methanol synthesis activity three- fold
Titania on Cu/Sio2	Tio2 on Cu/Sio2	Cu/Sio2	.65 Mpa	448 - 573 K	decrease the methanol synthesis activity
LTS catalyst		Copper		90°C	sulphur and chloride
KATALCO 83-Series		high copper surface area		250-300°C	High degree of "self-guarding" capacity against trace poisons.
zinc-chromite catalyst		ZnO-Cr2O3	250 and 350 bar	300 and 400°C	a very high resistance to catalyst poisoning, especially towards sulphur,
Zinc oxide chromium			20 MPa (200atm)	300 - 400 °C	
cobalt molybdena			500-700psig	315 - 430 °C	

Table 1—Commercial methanol synthesis catalyst formulations

Manufacturer	Cu	Zn	Al	Other	Patent date
	(atom%)	(atom%)	(atom%)		
IFP	45-70	15-35	20-Apr	Zr-2-18	1987
ICI	20-35	15-50	20-Apr	Mg	1965
BASF	38.5	48.8	12.9		1978
Shell	71	24		Rare Earth oxide -5	1973
Sud Chemie	65	22	12		1987
Dupont	50	19	31		none found
United Catalysts	62	21	17		none found
Haldor Topsoe	> 55	21-25	10-Aug		none found
MK-121					

Source: P.L. Spath and D.C. Dayton, Preliminary screening—technical and economic assessment of synthesis gas to fuels and chemicals with emphasis on the potential for biomass-derived syngas, National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-510-34929, December, 2003.

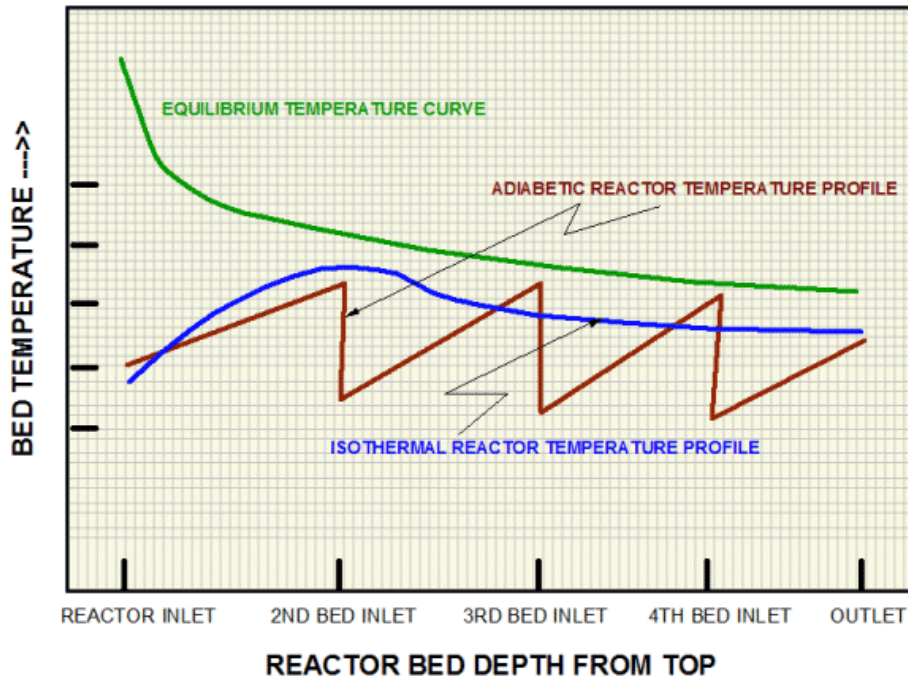
Az ipari katalizátor Cu/ZnO/Al₂O₃ aktív helyeinek szerkezete Cu lépcsőkből áll, amik Zn atomokkal vannak dekorálva és hibahelyekkel stabilizálva. Ezek összességükben teszik a rendszert működőképessé.



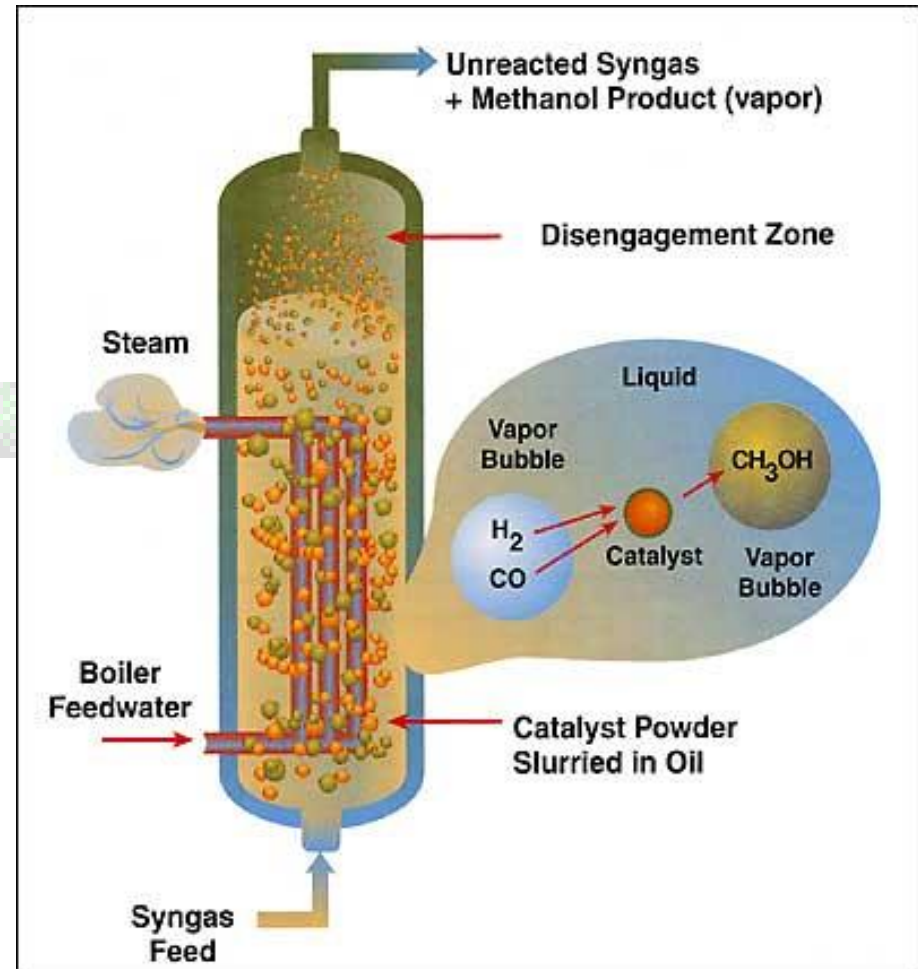
HRTEM képek az ipari katalizátor felületéről. Láthatók a lépcsős felületek, a dekoráló bevonati ZnO réteg és a szabályos rácssíkok találkozásánál a hibahelyek.

Reaktor típusok és eljárások

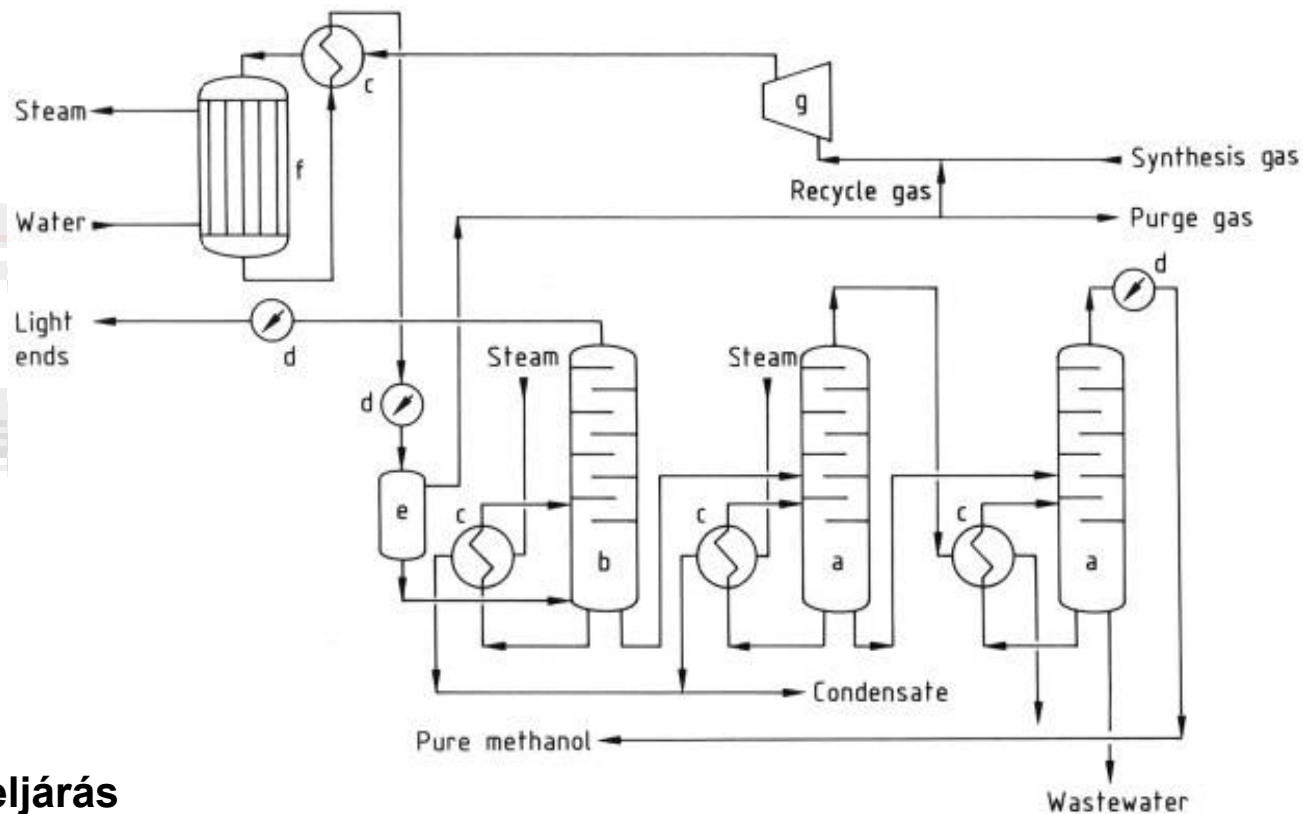
METHANOL SYNTHESIS REACTOR TEMPERATURE PROFILE



Kvázi-izoterm reaktor Lurgi eljárás



H



Lurgi kis nyomású eljárás

- a) Tiszta metanol kolonna
- b) Könnyű termék kolonna
- c) Hőcserélő
- d) Hűtő
- e) Szeparátor
- f) Reaktor
- g) Kompresszor-recirkulációs kör

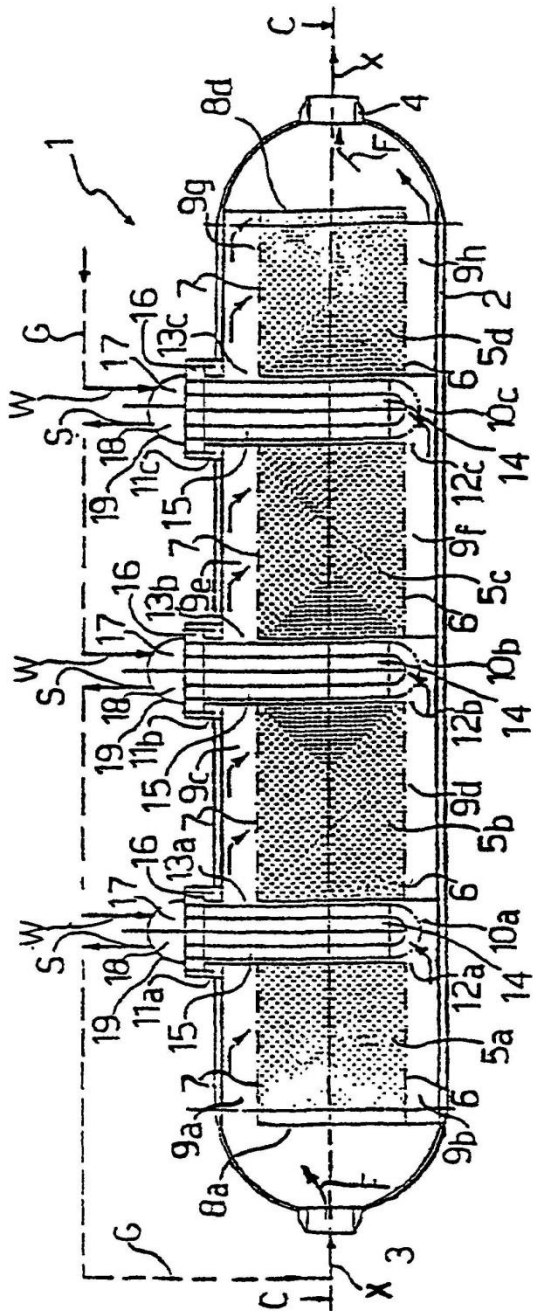


FIG. - 2

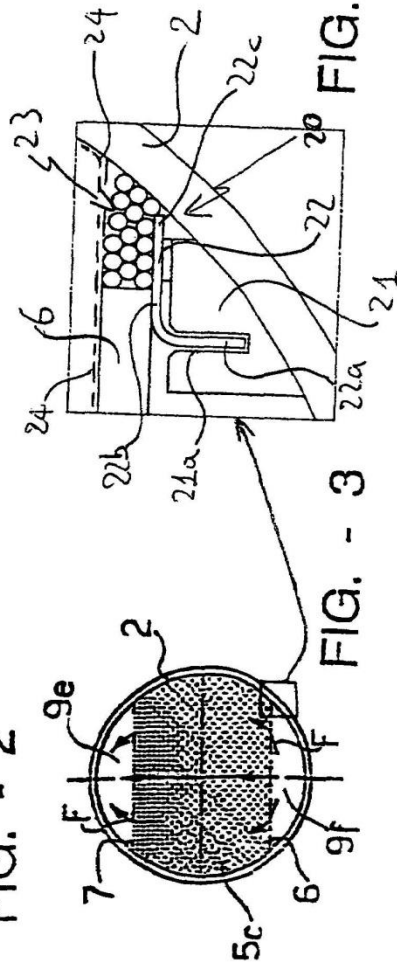


FIG. - 3

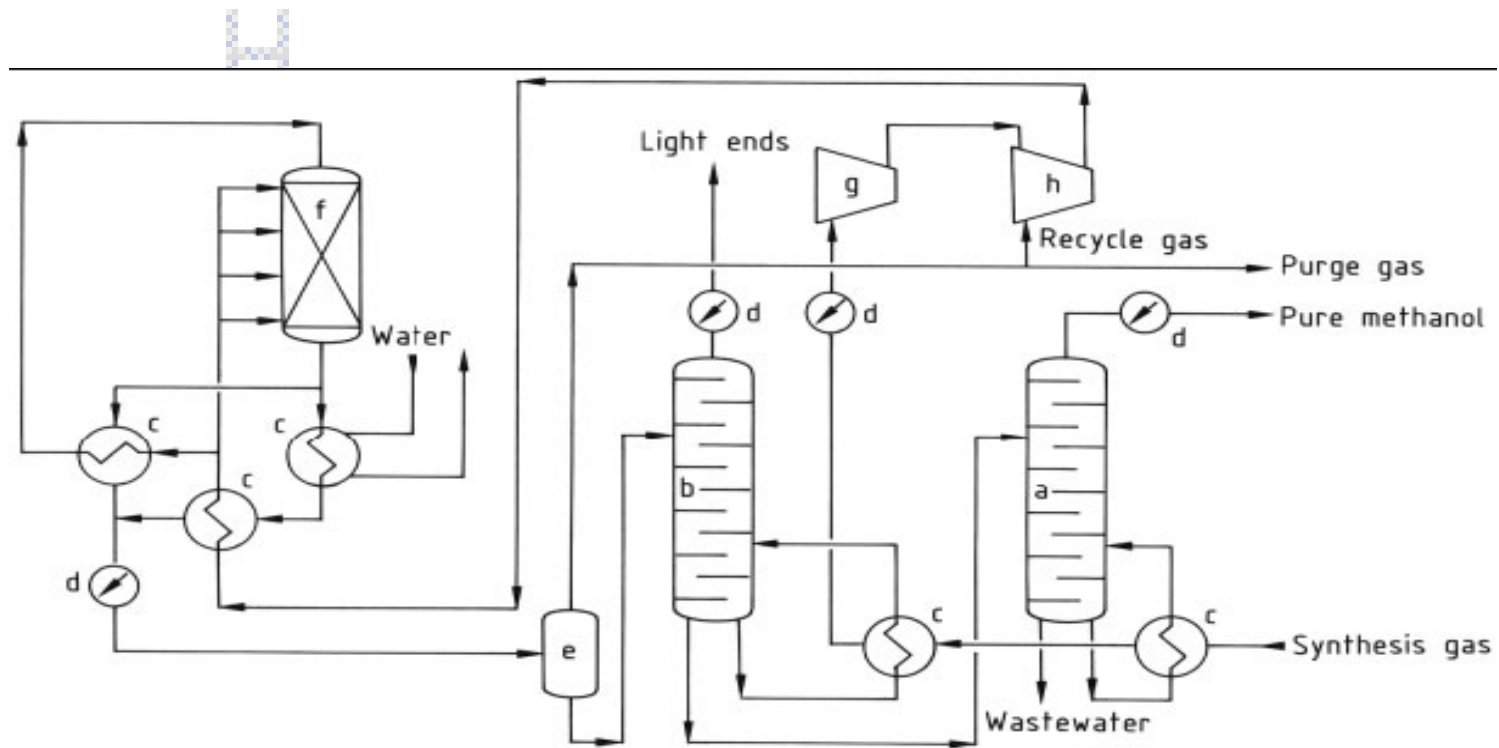
FIG. - 5

Kvázi-adiabatikus reaktor

Két megoldást alkalmaznak:

Kvencselés (hideg gáz bevezetés közbelső helyeken)

Szakaszokra osztott katalizátorág, köztük hűtőkígyókkal



Az ICI kis nyomású metanol eljárás

- a) Tiszta metanol kolonna
- b) Könnyű termék kolonna
- c) Hőcserélő
- d) Hűtő
- e) Szeparátor
- f) Reaktor
- g) Kompresszor
- h) Kompresszor recirkuláltató

H

Tárolás és szállítás

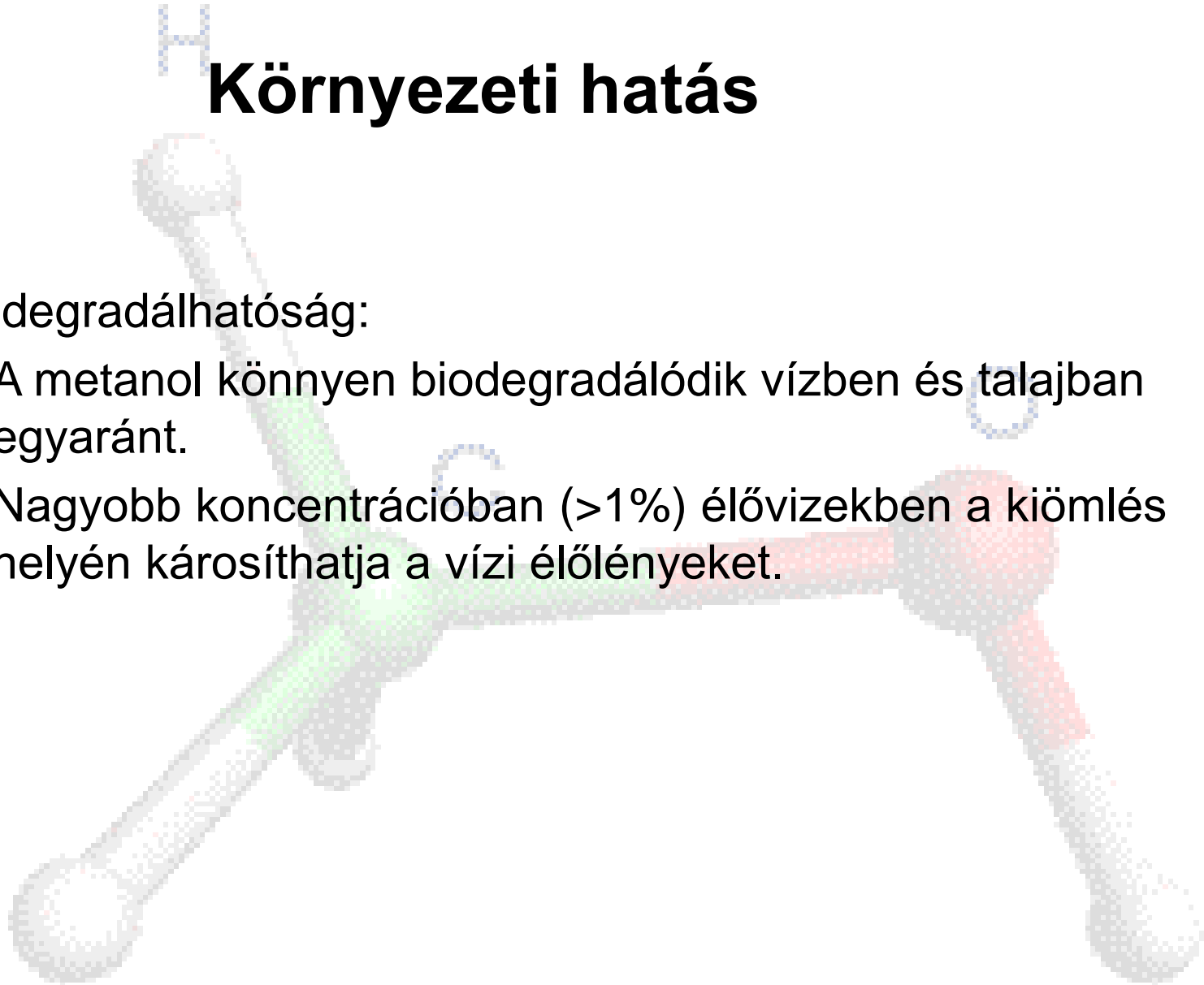
Tárolás

- Teljesen zárt tartályokban
- Tűztől és emberektől teljesen elzártan
- A tartályokat földelni kell, lefúvató szeleppel ellátni, amiből az esetleges (gőz formájában) kibocsájtást szabályozni illetve ártalmatlanítani.
- Elkerülendő a nem összeférhető anyagokkal való érintkezés (például Pd katalizátorok).
- Tároló ajánlott anyaga szénacél.

Környezeti hatás

Biodegradálhatóság:

- A metanol könnyen biodegradálódik vízben és talajban egyaránt.
- Nagyobb koncentrációban (>1%) élővizekben a kiömlés helyén károsíthatja a vízi élőlényeket.



A metanol előállítás új lehetőségei

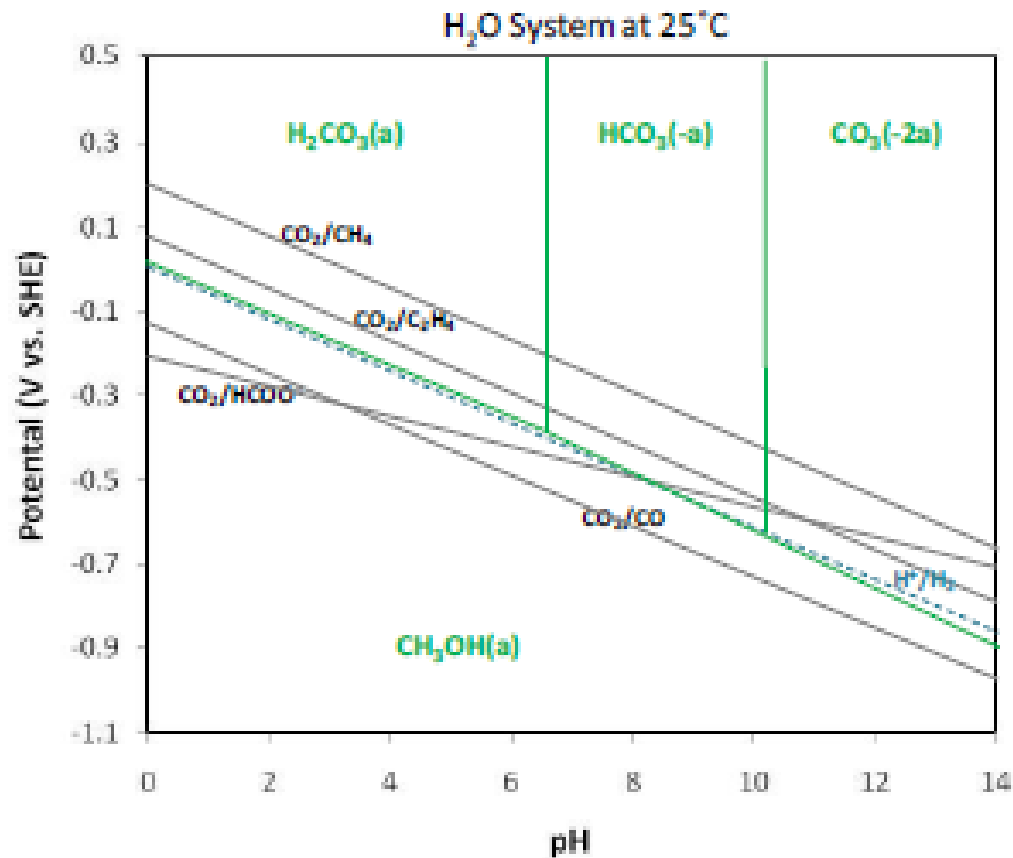
A CO₂ metanollá alakításának új módszerei között megjelentek **homogén katalitikus reakciók Ru komplexekkel**, amelyek enyhe körülmények (40 bar, 80°C) között már értékelhető sebességűek .

További lehetséges redukciós módszer az elektrokémiai, aminek jelenlegi ismeretek szerint sem a szelektivitása, sem a hatásfoka nem megfelelő:



Viszont az **elektrokémiai és a fotokémiai katalitikus módszerek kombinációja** ígéretes megoldásokat hozhat !

Pourbaix diagram for carbon dioxide reduction reaction at 25°C



The equilibrium potentials as a function of pH for copper and carbon dioxide reduction reaction

H₂O System at 25°C

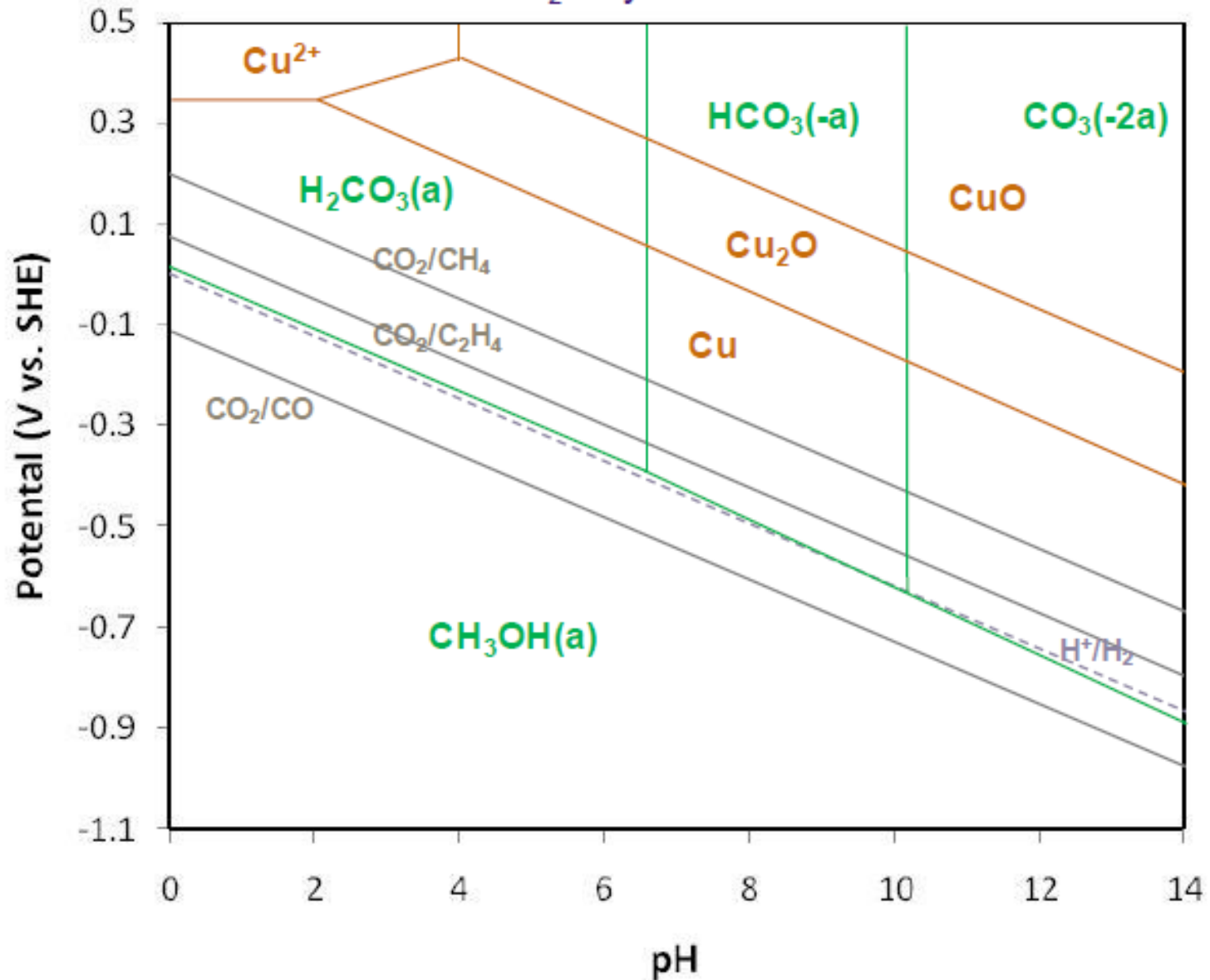
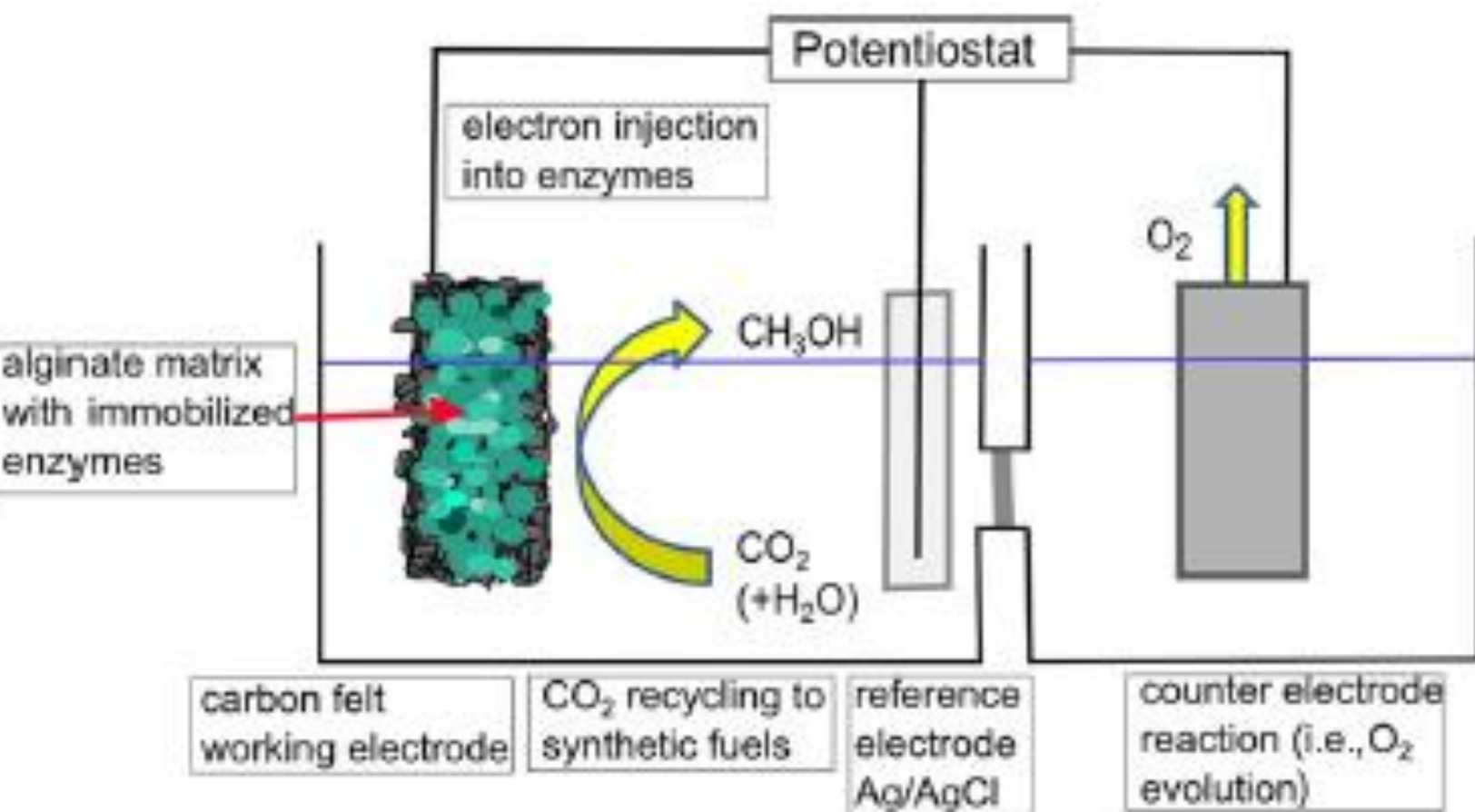


Figure 1. Representation of the electrochemical CO₂ reduction using enzymes. Electrons are injected directly into the enzymes, which are immobilized in an alginate–silicate hybrid gel (green) on a carbon-felt working electrode. CO₂ is reduced at the working electrode. Oxidation reactions take place at the counter electrode.



Köszönöm a figyelmet!