## ألمحاضرة 6 صناعة ألهيدروجين و ألميثانول يوم ألخميس ألموافق 2021/2/18

تتضمن المحاضرة عمليات أنتاج مواد بتروكيميائية مصدرها ألمواد ألبترولية ( ألغاز ألطبيعي أو ألبترول).

و تشمل هذه ألمواد ألبتروكيميائية مايأتي:

**1** - أنتاج غاز ألهيدروجين Hydrogen Production

**2** - صناعة كحول ألميثانول Methanol Production

**3-** صناعة الكحول ألأثيلي Ethanol Production

## 1- Hydrogen production

1- Hydrogen gas is produced from Natural gas (N.G.) and light petroleum liquid by thermal cracking processes.

The process consists of catalytically reacting mixture of steam and hydrocarbons (CnHn) at elevated temp. as in the reaction: نزع الهيدروجين) dehydrogenation)

$CnHn + n\,H_2O$ --------- $nCO + H_2$

$CO + H_2O$ ---------- $CO_2 + H_2$

The most used hydrocarbon in these processes is the light hydrocarbons so N.G. is the source for this process in particular Methane, ethane, propane gases. CH4, CH3CH3 or CH3CH2CH3 the process called dehydration.

و تسمى ألعملية نزع الهيدروجين dehydration

Hence, light hydrocarbon (H.C) is the used material for this purpose, the process can follow the steps as:-

ألخطوات ألعملية تتضمن الخطوات ألتالية:

**1-** Desulfurization (removing of sulphur) from the H.C gas by contact with activated carbon to prevent deactivation the cracking catalyst .

**2-** Vaporized the H.C by steam.

**3-** mixing of the H.C vapor with steam and passed over a nickel (Ni) catalyst at 815°C in a furnace, in form of tube, made of steel in combustion. Addition of steam should be in excess to prevent formation of carbon.

فعند أستعمال ألغاز ألطبيعي ألمكون من غاز ألميثان CH4 سوف تؤدي عملية ألتكسير ألحراري الى أنتاج غاز ألهيدروجين بكميات كبيرة و قليل من أول أوكسيد ألكاربون و ثنائي أوكسيد الكاربون CO و $CO_2$.

- However, the produced gases $H_2$, CO and some of $CO_2$ are cooled to about 370°C and the water steam is increased and passed over iron oxide to convert CO into $CO_2$.

- This process called shift water-gas or (conversion reaction).

ثم تبرد الغازات الى 40º م و تعالج بعد ذلك بأمرارها في ألمذيب Monoethanol amine

لغرض فصل و أمتصاص غاز ثنائي اوكسيد الكاربون الذي يتم ألتخلص منه بفصله عنه المذيب بالتسخين و من ثم نقوم بعملية التسخين التالية:

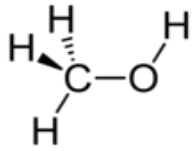
Then the mixture of $H_2$ gas and the traces residue of (CO, CO2) pass over heated nickel (Ni) to convert CO and CO2 to methane gas as in the equation:

$$CO + CO_2 + H_2 \text{ -------- } CH_4 + H_2O + H_2$$

و بذلك نحصل على هيدروجين عالي النقاوة تصل الى اكثر من 99%.

## 2- صناعة ألميثانول Methanol Productin

ألميثانول مركب كحولي بتروكيميائي (أبسط أنواع ألكحولات) تركيبه الاكيميائي كما في أدناه:



أستعمالاته و تطبيقاته ألصناعية متعددة وكثيرة

With more than 20 million tons produced annually, it is used as a precursor to other commodity chemicals, including formaldehyde, acetic acid, ….etc.

Methanol is also found in abundant quantities in star-forming regions of space and is used in astronomy as a marker for such regions.

يستعمل أيضا كوقود بعد أضافته بنسبة الى وقود ألسيارات

The European Fuel Quality Directive allows fuel producers to blend up to 3% methanol, with an equal amount of co-solvent, with gasoline sold in Europe.

China uses more than 4.5 billion liters of methanol per year as a transportation fuel in low level blends for conventional vehicles, and high level blends in vehicles designed for methanol fuels.

Ingesting as little as 10 ml of pure methanol can cause permanent blindness by destruction of the optic nerve .

3ml is potentially fatal.

**ملخص عملية ألأنتاج**:

عملية انتاج الميثانول تدخل ضمن عملية ألتفاعل ألكيميائية المسماة (الهدرجة Hydrogenation)

وفق المعادلة التالية:

$$CO + H_2 \text{ --------- } CH_3OH \qquad \Delta H = -130 \text{ mJ}$$

و هذا التفاعل يشبه عملية تصنيع الامونيا.

تحتاج عملية تصنيع الميثانول الى ضغوط عالية في حين ان البحوث ألمتقدمة قللت من الضغط من خلال استخدام عوامل مساعدة جديدة .

الطريقة القديمة كانت تستعمل الضغط العالي و ذلك باستخدام chromium Zinc كعامل مساعد.

أماالطريقة الحديثة هي باستخدام النحاس المنشط copper-active كعامل مساعد

و بذلك ان استعمال العامل المساعد الجديد قلل الضغط من 8 atm الى 3 atm.
بالاضافة الى زيادة التحول conversion ألمواد ألمتفاعلة الى نواتج أي في زيادة نسبة أنتاج ألميثانول.

## شرح مفصل عن طريقة ألأنتاج Production Process of Methanol

Methanol production process is described in table, which gives some brief about the chemical reactions and the used catalysts in each method. These processes are established in the modern production plants:

ألجدول يوضح خلاصة للطرق ألمختلفة لأنتاج الميثانول من ألمواد ألأولية أو عند أستعمال ألعامل ألمساعد و ألـ **syngas** يعني ألغاز ألمخلق

| **Feed stocks** | **Process technology and main reactions** | **Catalyst** |
|---|---|---|
| Syngas | Methanol synthesis<br>$CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH$<br>$CO + 3\ H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O$ | $Cu/\ ZnO/Al_2O_3$<br>$Cu/\ ZnO/Cr_2O_3$ |

| | | |
|---|---|---|
| Syngas | Two step methanol synthesis<br>$CH_3OH + CO \leftrightarrow HCOOCH_3$<br>$HCOOCH_3 + 2H_2 \leftrightarrow 2CH_3OH$ | Potassium methaoxid<br>Cu chromite |
| Methane | Direct oxidation<br>$CH_4 + ½ O_2 \rightarrow CH_3OH$ | Metal oxides,<br>(eg $MoO_3$ based) |
| Methane | Bio processing | Enzymes eg., cytochrome $P_{450}$, methanotropes |

**Production of Syngas (synthesis gas) from natural gas:**

- Synthesis gas (Syngas) is obtained from natural gas.

- Natural gas is desulphurised by passing over activated carbon, preheated and mixed with steam and CO2 under 2 atm. pressures.

- The required CO2 for the reaction is obtained by burning natural gas in excess of air.

$CH_4+2O_2$ (air) $\rightarrow CO_2+ H_2O$

$3CH_4+CO_2+2H_2O \rightarrow 4CO + 8H_2$

-The hydrocarbon or **Methane gas** feed is mixed with steam and fed to the reforming furnace.

يتم أدخال ألغاز ألهايدروكاربوني أو ألميثان بعد مزجه مع بخار الماء في مفاعل انوبي مصنوع من الستيل الذي يحتوي على النيكل كعامل مساعد.

-The nickel catalyst is packed in vertical tubes of 3-4 inches diameter and about 20-25 feet long. Heat for endothermic reaction is supplied by combustion gas.

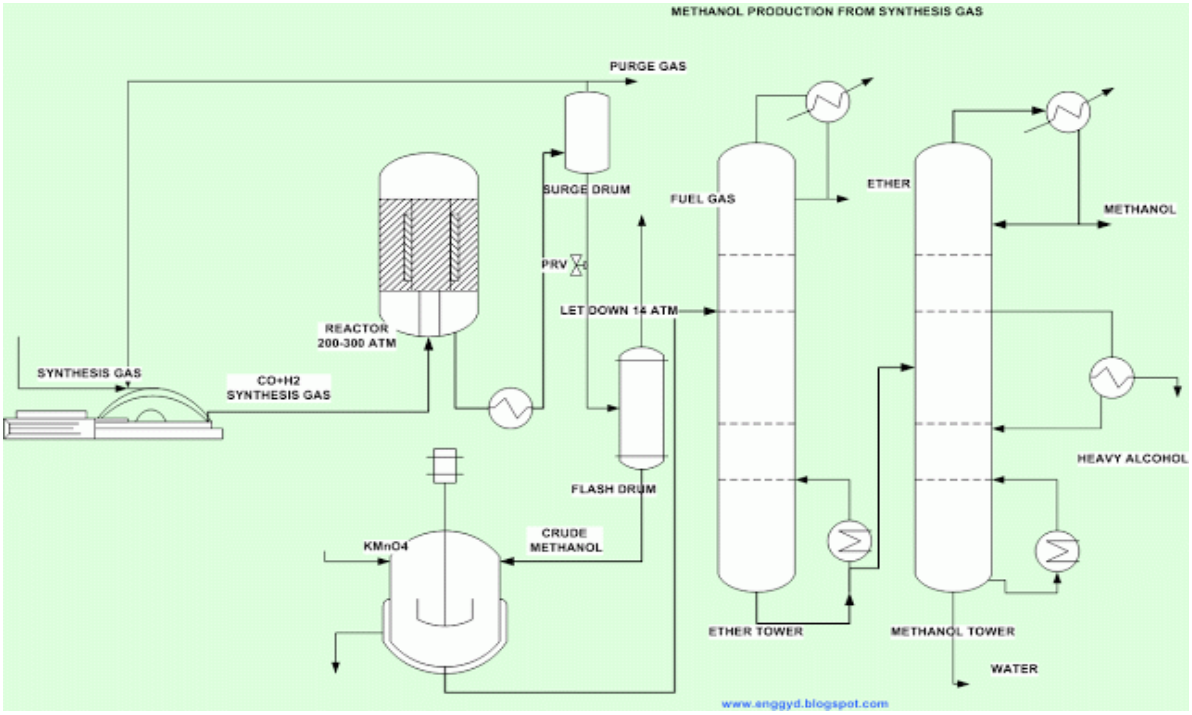
-The reaction temperature is maintained in the range of 700 - 1000$^{o}$C; high temperature alloy steel is used for the tubes and the steel wall of the furnace is refractory lined with copper.

سرعة مرور الغاز يجب أن تكون 500-600 Kg/hr

-A space velocity of is maintained at 500-600 Kg/hr.

-The effluent reformer ألغاز ألمنتج gas is cooled to 35$^{o}$C and pumped to a hot potassium carbonate scrubbing system نظام سحب لأزالة غاز ثنائي أوكسيد ألكاربون. to remove $CO_2$.

- A flow sheet for production of methanol from Synthesis gas is as shown.



-Hydrogen and Carbon monoxide in a mole ratio of 2.25 (12% greater than theoretical) is compressed

غازي الهيدروجين و احادي اوكسيد الكاربون تمزج وتضخ

to 3000-5000 psi, mixed with recycle gas غاز معاد غير متفاعل , and fed يغذى و to a high pressure converter. Internal preheat is usually employed.

-The reactor is copper lined مبطن بالنحاس and contains a mixed catalyst of Zinc, chromium, Manganese or Aluminum oxides.

-The temperature is maintained at 300-375$^0$c by proper space velocity and heat exchange design.

The reaction is highly exothermic and takes place with a decrease in volume.

-The enhanced pressure would, therefore result in more favourable equilibrium (Le Chatlier's principle).

-The exit gases are cooled by heat exchange with reactants, then with water to 0-20 $^0$C and then condensed in high pressure condensers, where methanol is condensed at 3000-4000 psi. The liquid methanol is drawn off يسحب and the residual gases are recycled

و الغازات المتبقيه غير المتفاعلة تعاد مرة ثانية لغرض التفاعل و زيادة ألأنتاج

-The methanol condenses under full operating pressure to maximize yields (50%conversion per pass).

-The liquid methanol is depressurized, purified by permanganate to remove traces of Ketones, aldehydes, and other such impurities

ثم ينقى الميثانول من خلال برمنكنات ألبتاسيوم لأزالة الكيتونات و ألألديهايدات المتكونة كنواتج ثانوية و ألشوائب ألأخرى.

sent to a stripper to remove light ends such as dimethylether

يرسل الى وحدة تقطير وسحب ثنائي مثيل ايثر ألمتكون و الذي يكون ذات قيمة أقتصادية عالية.

ثم تتم تنقية الميثانول بواسطة التقطير التجزيئي لأزالة المركبات ذات ألأوزان الجزيئية العالية.

and to fractionators to separate methanol from higher M.Wt compounds.

وتكون النواتج ألنهائية كما ياتي:

-The methanol from stripper on distillation gives 99% pure methanol.

-The yield is around 98% with recycling.

- Dimethylether (1-2%) and higher alcohols, such as n-propanol and isopropanol (0.3-0.5%) are obtained as by products