

MARIA Gheorghe

GÎJIU Luminița Cristiana

DINCULESCU Daniel

TITICA Mariana

JUNCU Gheorghe

O trecere în revistă a tehnologiilor neconvenționale pentru valorificarea resurselor naturale ieftine (gaz natural, cărbune inferior), a gazelor cu efect de seră (CO₂) și a biomasei regenerabile pentru producerea via metanol a unui număr mare de substanțe chimice cu valoare adăugată ridicată și combustibil prin utilizarea unor tehnologii bazate pe instrumente și concepte moderne de inginerie chimică și biochimică

**Editura PRINTECH
BUCUREȘTI 2020**

Editura PRINTECH

Tipar executat la:

S.C. ANDOR TIPO S.R.L. – Editura PRINTECH

Site: www.andortipo.ro; www.printech.ro

Adresa: Str. Tunari nr.11, Sector 2, București

Tel./Fax: 021.211.37.12; 021.212.49.51

E-mail: comenzi@andortipo.ro

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României

O trecere în revistă a tehnologiilor neconvenționale pentru valorificarea resurselor naturale ieftine (gaz natural, cărbune inferior), a gazelor cu efect de seră (CO₂) și a biomasei regenerabile pentru producerea via metanol a unui număr mare de substanțe chimice cu valoare adăugată ridicată și combustibil prin utilizarea unor tehnologii bazate pe instrumente și concepte moderne de inginerie chimică și biochimică / Maria Gheorghe, Gîju Luminița Cristiana, Dinculescu Daniel, - București : Printech, 2020

Conține bibliografie

ISBN 978-606-23-1143-8

I. Gheorghe, Maria inginer

II. Gîju, Luminița Cristiana

III. Dinculescu, Daniel Dumitru

62

© Copyright 2020

Deși informațiile din această carte sunt considerate adevărate și exacte la data publicării, nici autorii, și nici editorul nu își asumă nici o responsabilitate legală pentru eventualele erori sau omisiuni care pot fi făcute. Editorul nu oferă nicio garanție, expresă sau implicită, în ceea ce privește materialul din această carte. Instituțiile autorilor nu au nici o responsabilitate privind conținutul cărții. Întreaga responsabilitate pentru conținutul cărții revine autorilor.


Cartea este o lucrare fără caracter comercial. Ea include scurte treceri în revistă a literaturii de specialitate în scopul unor analize academice și în scop didactic.

While the advice and information in this book are believed to be true and accurate at the date of publication, neither the authors nor the editors nor the publisher can accept any legal responsibility for any errors or omissions that may be made. The publisher makes no warranty, express or implied, with respect to the material contained herein.

The authors' institutions have no responsibility for the content of the book. The entire responsibility for the book content lies with the authors.

The book is a non-commercial work. Basically, it includes short literature reviews for scholarly analysis, and teaching purposes.

Autori:

	Prof. Dr. Ing. MARIA Gheorghe (coordonator)(1,2,*)
---	---

	Lector Dr. Ing. DINCULESCU Daniel (1,*)		Lector Dr. Ing. GIJIU Luminița Cristiana (1,*)
	Maître de conférences Dr. Ing. TITICA Mariana (3)		Prof. Dr. Ing. JUNCU Gheorghe (1)

Afilieri:

- 1) Dept. de Inginerie chimică și biochimică, Universitatea Politehnica din București, România
 - 2) Academia română, secția de științe chimice, Calea Victoriei 125, București, România
 - 3) Dépt. Génie Chimique, Génie des Procédés, Université Saint-Nazaire, Nantes, Franța
- (*) autorii corespondenți: "Gheorghe Maria" <gmaria99m@hotmail.com> ; "Cristiana Luminița GIJIU" <luminita_gijiu@yahoo.com> ; "Daniel Dinculescu" <danieldinc@yahoo.com>

Cadru instituțional



**Academia română
secția de științe chimice
Comisia de Inginerie chimică și biochimică**

Aceasta lucrare a fost elaborată de unii membri ai Comisiei de Inginerie chimică și biochimică ai Academiei române

Academia română nu are nicio responsabilitate privind conținutul cărții. Întreaga responsabilitate revine autorilor.



**Acad. Prof. Dr. Ing. Emilian Bratu (1904-1991)
Dept. of Chemical Engineering
University Politehnica of Bucharest, Romania**

The Chemical engineering science – a definition

“Ingineria chimică este știința care studiază, prin metode generale și specifice operațiile, reacțiile și sistemele industriei chimice, în scopul final de a realiza procedee (tehnologii), aparate și instalații industriale ce funcționează în condiții optime. Ingineria chimică este totodată profesiunea inginerescă a cărei sarcină este aceea de a deservi industria chimică în cercetare, proiectare, exploatare și în învățământ.”

“Chemical engineering is the science that uses general and specific methods to study the operations, reactions and systems belonging to the chemical industry, with the final purpose of realizing procedures (technologies), industrial equipment, devices, and plants operating in optimal conditions. Chemical engineering is also the engineering profession whose task is to serve the chemical industry in research, design, operation, and education (teaching).”

**Acad. Prof. dr. ing. Emilian Bratu
reception speech at the Romanian Academy
Bucharest, 20 Dec. 1974**



**Chemical and Biochemical Engineering
in the 21st Century**

**[Barcelona declaration at the 10-th world Congress of
Chemical Engineering, 1–5 October 2017]**

Prof.dr.ing. Rafiqul Gani

Dept. of Chemical Engineering

Technical University of Denmark

**President EFCE (European Federation of Chemical
Engineering)**

“Industrial chemical technology revolutionized the modern world in the 20th Century, and now, in combination with industrial biotechnology it is set to do the same in the 21st Century. Underpinning these developments is the discipline of chemical and biochemicalengineering (C&BE). The discipline applies, among others, the fundamental principles of thermodynamics, reaction stoichiometry and kinetics, biochemistry and cell biology as well as transport phenomena together with the laws of conservation of mass, energy and momentum to create better materials, products and processes that are useful to society. In other words, at a technical level chemical and biochemical (C&B) engineers work with unit operations (be it at industrial scale, pilot scale, micro-scale or nano-scale) for the purposes of chemical and/or biochemical synthesis followed by downstream separations, which are all based on phenomena such as thermodynamics, reactions (chemical, biochemical, or thermal conversions), transport (mass, heat and momentum). In this way, C&B engineers solve problems related to synthesis, design, analysis, implementation, operation-control, optimization, etc., of chemical and biochemical processes needed to manufacture the products required by society. This implies that the scope and significance of C&BE is potentially enormous. In a given case, the scope is defined by the raw materials that can be converted to the desired products through the corresponding manufacturing processes where resources such as energy are consumed, water is used and the environment is affected. Nevertheless, the conversion of the resources to products is in all cases incomplete and therefore the issue of recycle and regeneration of resources becomes increasingly important and urgent. Over the past decades, as the demand for better and more versatile products and their corresponding flexible manufacturing processes has increased, so has the need for increased knowledge on related topics. Moreover, society currently faces grand challenges like climate change, growing global population and resource limitations that require innovative solutions regarding the way products and services are provided. In this way, C&BE is also an evolving discipline.” [Gani et al., 2020]

This book is dedicated to all those who believed in the Romanian MTO / MTG project, and worked hard to achieve it and to validate (demonstrate) it at an industrial scale (1980-1992). Prof. G. Maria is one of them.

Această carte este dedicată tuturor celor care au crezut în proiectul român MTO / MTG și au muncit din greu pentru a-l realiza și a-l proba (confirma) la scară industrială (1980-1992). Prof. G. Maria este onorat să fie unul dintre ei.

Keywords: methanol, biorefinery, methanol chemicalization; regenerable natural resources; residual biomass; inferior quality coal; natural gas chemicalization; greenhouse-gas; syngas, high added-value chemical products; MTO, MTG, MTP, MTA, BTX; synthetic gasoline; coal gaseification; modern chemical engineering tools and concepts; sustainability

Notă: fluxurile prescurtate F1-F20 din schema conceptuală a copertei și din **Figura 4** (pp.14) indică procesele chimice sau biochimice discutate sau trecute în revistă pe scurt în această lucrare.

Prefață

Deoarece resursele naturale tradiționale tind să se epuizeze, au început să fie dezvoltate tehnologii alternative pentru producerea de combustibili și substanțe chimice de bază necesare industriei de sinteză chimică fină și grea. Una dintre alternative are **metanolul** ca și compus central. Metanolul este un compus ușor de sintetizat pornind de la materii prime ieftine și / sau regenerabile. El însă constituie materie primă pentru producția pe scară mare de combustibili și a unei game largi de compuși chimici cu valoare adăugată ridicată. Acesta a fost motivul pentru care în ultimele decenii, metanolul a primit o atenție deosebită din partea specialiștilor și a făcut obiectul unor studii ample în literatura de specialitate, cum ar fi [Olah et al., 2009; Ott et al., 2012; Bertau et al., 2014; Maria, 2018]. Această carte își propune să realizeze o scurtă, dar consistentă, trecere în revistă a literaturii de specialitate, pe de o parte i) pentru a analiza tehnologiile ne-convenționale propuse pentru producerea metanolului din resurse ieftine (gaz natural, cărbune inferior, gaze cu efect de seră – CO₂) și / sau regenerabile (biomasă), și pe de altă parte ii) pentru a trece în revistă tehnologiile noi și moderne dezvoltate pentru valorificarea superioară a metanolului. Datorită implicării directe a unor autori în dezvoltarea și realizarea practică a unor astfel de tehnologii, lucrarea include capitole separate ce descriu pe larg **valorificarea metanolului** prin conversia sa la hidrocarburi (MTO-olefine, MTG-benzine sintetice, MTP-propilenă, MTA-hidrocarburi aromate, în special fracția BTX-benzen, toluen, xilen). Cartea este, de asemenea, o pledoarie bine documentată pentru direcționarea resurselor naturale ieftine / regenerabile / emisiilor de CO₂ către producția de materii prime de bază pentru industria chimică grea / fină, odată ce resursele tradiționale de materii prime (țiței, cărbune de înaltă calitate, gaz natural) sunt într-o continuă și constantă, scădere.

Industria de sinteză a metanolului este una dintre cele mai dinamice din lume, producând un compus chimic extrem de important pentru industria chimică, dar și pentru economie și viața modernă în general. Astfel, metanolul stă la baza producerii de vopsele, solvenți și materiale plastice. Metanolul stă la baza producerii de energie prin metode inovative, respectiv combustibil pentru transport, pile de combustie (fuel cells), bio-diesel etc. În acest sens, metanolul a devenit o marfă cheie și face parte integrantă din economia globală. Metanolul, unul dintre cei mai adaptabili compuși chimici, constituind baza producerii a sute de substanțe chimice, fiind pe locul doi în lume în ceea ce privește cantitatea transportată anual pe glob.

Chiar dacă țițeiul a fost folosit drept combustibil de secole, abia începând cu 1900 industria petrochimică începe să se dezvolte rapid datorită numeroaselor procese petrochimice catalitice dezvoltate. În paralel, chimizarea gazelor naturale (chimia CH₄) s-a dezvoltat într-un ritm alert pentru a produce materii prime pentru sinteza substanțelor organice fine. După WW2 petrochimia s-a dezvoltat într-un complex integrat de rafinare-petrochimie, capabil să producă o gamă largă de substanțe chimice în cantități industriale. Cu toate acestea,

resursele prețioase de țiței și gaze naturale ar trebui păstrate cu grijă și pentru beneficiul generațiilor viitoare. Conform [BP Statistical Review, 2016], raportul dintre rezerva mondială și producție a fost în anul 2015 de: i) cca. 50,7 ani pentru petrol și de ii) cca. 52,8 ani pentru gaz, ceea ce ne semnalează o situație îngrijorătoare. Având în vedere creșterea rapidă a populației lumii și a cerințelor legitime a acesteia de a avea acces la o viață mai bună, este evident că dezvoltarea bazată numai pe resursele fosile existente nu este sustenabilă pe termen mediu și lung. Pentru soluționarea acestor probleme stringente, există mai multe alternative. De exemplu, **biorafinarea** furnizează combustibili chimici, energie și o mare varietate de compuși chimici ce pot satisface nevoile societății. Biorafinarea valorifică biomasa cu ajutorul chimiei hidrocarburilor C1-C6-Ar (aromatice) (folosind sinteza organică), modul denumit și “C1-C6 Bio-building Blocks” de [Dimian et al. 2019] (a se vedea discuția din cap. 3), dar și prin producerea de biocombustibili, biopolimeri etc. În cap. 3 sunt trecute în revistă, pe scurt, principalele concepte ale biorafinării văzute într-o **construcție de tip modular**.

O altă cale fezabilă și modernă, dezvoltată în cadrul acestui studiu, se concentrează pe noul concept de a valorifica la un nivel superior și pe scară largă i) a resurselor naturale ieftine și de calitate scăzută, adică: biomasa reziduală regenerabilă, deșeurile de lemn, materialul celulozic inferior, cărbunele de calitate inferioară și ii) a resurselor cu valoare energetică scăzută (adică metanul din gazul natural) care produce cantități mari de gaz CO₂ cu efect de seră (GHG), precum și iii) folosirea CO₂ rezultat în cantități mari în activitățile industrial-energetice, prin transformarea tuturor acestor resurse în **metanol**, dovedit și în cadrul acestei cărți ca fiind un **intermediar cheie**, utilizat pentru producerea unei mari varietăți de compuși chimici cu valoare adăugată ridicată (**Figura 4**, pp. 14), și combustibili, mulți compuși constituind materia primă de bază pentru industria chimică grea și cea de sinteză fină. Metanolul folosește și la fabricarea de hidrocarburi și combustibili. Lucrarea de față trece în revistă noul concept al **chimizării metanolului** produs din materiile prime ieftine / reciclabile menționate anterior, concept dezvoltat printr-o abordare de tip **modular** a unor tehnologii noi și **ne-convenționale perfect sustenabile**, bazate pe instrumente și concepte moderne de inginerie chimică și biochimică.

După cum a observat [Bertau et al., 2014], “odată ce populația lumii se apropie de 9 miliarde, cererea de energie, combustibili și materii prime pentru chimie și producția de produse alimentare va crește rapid. Același lucru este valabil și pentru emisiile de CO₂, care vor crește și ele. Prin urmare, devine obligatorie dezvoltarea de tehnologii alternative pentru producerea de energie și materii prime chimice / petrochimice. Având în vedere această creștere puternică a cererii de energie, trebuie acordată o atenție deosebită utilizării rezonabile a carbului fosil drept materie primă. Materiile prime fosile cu intervale statice scurte - adică coeficientul producției anuale raportată la rezervele curente, cum este cazul petrolului și gazului natural - fac această materie primă ușor convertibilă ca materie primă pentru industria chimică. Materiile prime fosile

cu intervale lungi, cum ar fi cărbunele dur, lignitul și petrolul de șist, vor necesita eforturi suplimentare de prelucrare înainte de utilizarea lor ca materie primă chimică. De fapt, producția de metanol, atât din CO₂ cât și din materii prime fosile cu termen lung de folosire, poate oferi o soluție pe termen lung la această problemă. De asemenea, această abordare poate oferi noi perspective privind utilizarea deșeurilor de biomasă și a biomasei regenerabile care, din motivele expuse anterior, trebuie să devină prioritară pentru producția de alimente.”

Obținerea de olefine pe baza procesului de conversie a metanolului-la-hidrocarburi (MTH, MTHC), respectiv a metanolului-la-olefine (MTO) prezintă multiple avantaje în comparație cu obținerea lor prin cracarea catalitică cu abur, astfel: olefinele obținute din metanol sunt de calitate superioară (monomeri aproape puri). Tehnologia MTH / MTO este discutată în cap. 6. Lanțul tehnologic inițiat de MTO oferă cheia pentru a produce din cărbune / biomasă / gaz natural aproape orice se obținea din țiței. În vederea satisfacerii unei cereri din ce în ce mai mari de propilenă, Lurgi a dezvoltat procesul MTP (conversia selectivă a metanolului la propilenă). Tehnologia MTP, este parte a conceptului conversiei gazului natural / cărbunelui la-propilenă [GTP / CTP; a se vedea (**Figura 77**, pp. 312)] și se caracterizează printr-un cost scăzut de exploatare și, prin urmare, printr-un risc redus de expunere la fluctuațiile prețului propilenei pe piața mondială. În plus, prețul materiei prime este decuplat de prețul petrolului și, prin urmare, prețurile mari ale petrolului oferă un cadru excelent pentru dezvoltarea cu succes a tehnologiilor GTP / CTP (**Figura 77**, pp. 312).

Studiul de față nu își propune să discute toate avantajele și dezavantajele viitoarelor materii prime enumerate anterior, și producerea de energie ne-convențională. În schimb, această carte își propune să sprijine, prin descrierea de noi tehnologii neconvenționale, conceptul de bază potrivit căruia **metanolul** are în mod clar potențialul de a juca, în timp, **un rol cheie** alături de petrol, gaze naturale și energia nucleară. Prin urmare, această lucrare va trece în revistă următoarele subiecte:

- Materii prime clasice și noi utilizate la sinteza metanolului și modul lor de prelucrare;
- Metode de producere a metanolului din resurse naturale ieftine / regenerabile;
- Utilizarea metanolului ca și combustibil în sectorul energetic;
- Utilizarea metanolului ca materie primă în industria chimică pentru producerea unei mari varietăți de substanțe chimice valoroase.

Din acest punct de vedere, studiul dovedește importanța și fezabilitatea conceptului de a considera metanolul ca un nod cheie în producerea unei mari varietăți de substanțe chimice, așa cum este exemplificat printr-o scurtă prezentare a acestor noi linii tehnologice. Pentru a sprijini chimizarea resurselor prin intermediul metanolului, studiul prezintă, de asemenea, un proiect românesc de mare succes care a dovedit, la scară industrială, fezabilitatea conceptului de a produce cantități mari de metanol, urmată de transformarea acestuia în olefine (MTO), benzină sintetică (MTG), hidrocarburi aromate

(BTX) și alte produse petrochimice valoroase (cum ar fi fracția de olefină izo-C4).

În acest fel, lucrarea de față completează un gol în literatura de specialitate, subliniind potențialul uriaș pe care îl are metanolul, i) pe de o parte pentru exploatarea resurselor regenerabile (biomasă) sau a celor de calitate inferioară (cărbune inferior, gaz natural) care produc gaze cu efect de seră (GHG), și ii) pe de altă parte să reprezinte materia primă de bază în producerea unei mari varietăți de substanțe chimice valoroase utilizate de diverse industrii, așa cum sunt prezentate pe scurt de schema conceptuală din **(Figura 4, pp. 14)**.

Metanolul poate fi utilizat atât ca resursă energetică cât și ca materie primă în industria chimică. Depozitarea energiei în metanolul produs din CO₂ închide în mod eficient ciclul carbonului în natură utilizând energii regenerabile. În acest fel, nu numai că se crează o dependență mai mică de petrol dar, pe de alta parte, biomasa poate fi produsă în special cu scop nutrițional și mai puțin ca și combustibil folosit în transport. În acest fel, sunt favorizate mobilitatea CO₂ și utilizarea luminii solare.

Dezvoltarea și valorificarea unor astfel de căi tehnologice ne-convenționale, cad în sarcina Ingineriei Chimice, după cum menționa acad. Emilian Bratu, “sarcina Ingineriei Chimice este aceea de a dezvolta instalații chimice / biochimice optimizate în care se conduc o gamă foarte largă de reacții (bio-)chimice complexe, prin utilizarea conceptelor moderne de inginerie (bio-)chimică, precum și a instrumentelor specifice moderne (modele matematice), incluzând relații de calcul ingineresc și algoritmi numerici. (vezi Motto-ul de mai jos. și cap.10).

O notă personală a lui G. Maria:

Fiind unul dintre investigatorii cheie / cercetător / inginer proiectant / dezvoltator de modele matematice în cadrul proiectelor românești MTO, MTG, MTP, MTA (BTX), consider că este o datorie de onoare pentru mine să prezint pe scurt rezultatele remarcabile ale acestui proiect tehnico-științific românesc major MTO/MTG, finalizat cu proiectarea, realizarea și punerea în funcțiune (1985) a unui pilot demonstrativ la scară industrială la Combinatul Petrochimic Brazi (Ploiești, România) (**PWB**).

mcAR, Prof. Dr. Ing. MARIA Gheorghe. București, 2020

Contribuția autorilor este următoarea

MARIA Gheorghe – întreaga carte, cu excepția următoarelor capitole:

DINCULESCU Daniel – cap. 5.5

GIJIU Luminița Cristiana – cap. 3.8.

TITICA Mariana – cap. 3.9

JUNCU Gheorghe – cap. “Formaldehida”

Cuprins

	Prefață	
	Abrevieri	1
1	Introducere	4
2.1.	Conceptul modular al chimiei metanolului	15
2.2.	Câteva statistici	19
	Metanolul - nodul central	
	Materii prime fosile pentru producerea de energie și substanțe chimice	
	Disponibilitatea țițeiului, a gazului natural și a cărbunelui	
	Alternative pentru înlocuirea materiilor prime fosile	
	Criterii de selecție a procesului cel mai potrivit pentru producția de metanol	
	Criterii specifice de selecție a tehnologiei de producție a „syngas”(SNG)	
	Reformarea convențională a gazului natural (CH ₄) cu abur	
	Reformarea catalitică autotermă	
	Reformarea combinată	
	POX non-catalitică	
	Criterii generale de selecție a tehnologiei de producție „syngas”(SNG)	
	Ce înseamnă gazeificare ?	
	Scurtă evaluare economică a sintezei metanolului din SNG	
2.3.	Istoria metanolului în industria chimică	39
	Metanolul	
	Formaldehida	
	MTBE/TAME	
	Acidului acetic	
	Alți derivați	
	Procesul MTO/MTP	
	Depozitarea energiei sub formă de hidrogen:	
	Conversia hidrogenului în metan sintetic(SNG).	
	Conversia hidrogenului în metanol (via syngas, sau folosind emisiile industriale de CO ₂).	
3	Conceptul biorafinării	51
3.1.	Modulul de chimizare Bio-C1	53
3.2.	Modulul de chimizare Bio-C2	54
3.3.	Modulul de chimizare Bio-C3	55
3.4.	Modulul de chimizare Bio-C4	56
3.5.	Modulul de chimizare Bio-C5	57
3.6.	Modulul de chimizare Bio-C6	59
3.7.	Alți compuși chimici obținuți din biomasă	61
	Biocombustibili	62
3.8.	Chimizarea metanolului	69
	Acidul hidroxicianic (HCN)	
	Clorurile metanolului	
	Bromura de metil	
	Disulfura de carbon (CS ₂)	
	Acetilena (C ₂ H ₂)	
	Metanolul (CH ₃ OH)	

- Reformarea cu abur a gazelor naturale**
- 3.9. Producția de biomasă algală (regenerabilă) utilizând foto- 73**
bio-reactoare (PBR) optimizate
 Generalități.
 Microalgele în natură
 Microalgele – comparație cu plantele superioare.
 Compoziția biochimică a microalgelor.
 Exploatarea industrială a microalgelor - de la potențial la real
 Cultivarea la scară mare a microalgelor.
 Ecologia industrială a microalgelor.
 Sisteme de cultivare microalge – proiectare și operare.
 Parametrii care influențează creșterea microalgelor.
 Sisteme de cultivare microalge.
 Ingineria PBR și intensificarea procesului de creștere a
 microalgelor.
 Reactoare de cultivare a biomasei algale.
 Controlul PBR operat discontinuu sau semi-continuu.
 Controlul PBR solar
- Concluzii**
- 4. Chimia metanolului și utilizările sale (F10, F19) 95**
 Combustibil
 Combustibili pentru transport care conțin metanol
 Producția de chimicale
 Acidul acetic
 Acidul acetic obținut prin carbonilarea metanolului (procedeul BASF)
- Obținerea acidului acetic prin izomerizarea formiatului de metil.
 Obținerea de hidrocarburi din metanol.
 Aditiv pentru benzină.
 Alte chimicale din metanol.
 Transportator de energie.
 Combustibil de transport.
 Combustibil pentru vehicule.
 Producția de Biodiesel.
 Denaturant pentru etanol.
 Solvent.
 Nutrient (sursă de C) la tratarea biologică a apelor uzate
 Agent de decolorare.
 Pile de combustie.
 Generare de electricitate.
 Transportor de hidrogen în pilele de combustie.
 Combustibil de câmpare.
 Aditiv.
 Alte întrebări.
 Metil terț-butil eter (MTBE)
 Dimetil eter (DME)
 Procesul de conversie a metanolului la olefine (MTO)
 Procesul de conversie a metanolului la benzină (MTG)
 Gazul de sinteză (SNG)
 Biodieselul.
 Anhidrida acetică.
 Anhidrida acetică prin carbonilarea acetatului de metil.
 Cetena (Procesul Wacker).

Formarea monomerului de acetat de vinil (VAM) din gazul de sinteză și metanol prin intermediul acetatului de metil și diacetat de etiliden

Etilenglicolul.

Producția de formiat de metil prin carbonilarea metanolului.

Producția de formiat de metil prin dehidrogenarea metanolului.

Esterul metilic al acidului glicolic și etilen-glicolul.

Propionat de metil.

Izomerizarea cu formare de acid acetic.

Conversia oxidativă cu metanol pe catalizatori de Se la carbonat de dimetil.

Sinteza form-amidei și a derivaților săi N-metil.

Producția de formiat de metil catalizată de metilatul de potasiu.

Formaldehida

Dehidrogenarea oxidativă a metanolului

Oxidarea metanolului (procesul FORMOX). Tehnologia Formox.

Oxidarea metanolului (BASF).

Alți derivați obținuți prin reacții de omologare a metanolului.

Intrebuințări ale formaldehidei obținute din metanol.

Polioximetilena.

Polioximetilena cu masă moleculară mare.

Carbonat de dimetil.

Fosgenul,

Producția de carbonat de dimetil prin fosgenare.

Carbonat de dimetil din carbonilarea nitritului de metil.

Sinteza DMC (dimetil carbonat) din CO₂

Acidul cianhidric (HCN).

Metacrilat de metil.

Procesul de oxidare directă a izobutilenei pentru producția de MMA.

Metil-aminele.

Producția de cloro-metan din metanol.

Clorura de metil

Compuși cu sulf derivat din metanol (metan-tioli)

Sulfura de dimetil (Me₂S).

Dimetil-Sulfoxidul (DMSO)

Dimetil-Sulfatul.

Metil Terț-Butil Eter (MTBE) și Terț-Butanol din Izo-butilenă.

Metil terț-butil eterul.

Terț-amil metil eter (TAME)

Acid dimetil tereftalic

Dimetil Eterul (DME)

Metilatul de sodiu (NaOCH₃)

Metanolul ca și combustibil

O scurtă recapitulare a utilizării metanolului.

5.	Sinteza metanolului	167
5.1.	Conversia gazelor de sinteză (syngas, SNG) la metanol.	172
	Fabricarea gazului de sinteză (SNG).	
	Producția de SNG folosind gaz natural (reformarea cu abur) și îmbunătățiri (materii prime alternative, biogaz, fracții de hidrocarburi, emisii industriale de CO ₂).	
	Tri-reformarea metanolului (TRM)	
	Reformarea industrială clasică cu abur (SR sau SMR) a gazului	

- natural (NG) pentru a produce syngas (SNG)
- Reformarea autotermă (ATR) a gazului natural (NG) pentru a produce SNG.
- Sinteza metanolului într-un ciclu ce utilizează reactoare izoterme și/sau adiabate.
- Distilarea metanolului [conform Company Browser, Methanol, Uhde GmbH, 2005]
- Distilarea metanolului de calitate AA.
- Distilarea metanolului cu destinație combustibil.
- Oxidarea parțială (POX) a NG pentru a produce SNG.
- Reformarea metanului cu abur (SR, SMR) - Avantaje și dezavantaje.
- Progrese în tehnologia POX.
- Tehnologia (CPO) - „Timp de contact scurt (SCT) - Oxidare parțială catalitică” de fabricare a SNG din NG.
- SCT-CPO pentru producția de H₂ și sechestrarea de CO₂.
- SCT-CPO poate facilita producerea de H₂ și SNG într-o rafinărie.
- Integrarea tehnologiei SCT-CPO în instalațiile de producție a metanolului.
- Tehnologia de reformare utilizând emisiile de la motoarele cu combustie
- Reformarea NG pentru alimentarea pilelor de combustie.
- Metanol din syngas (SNG).
- Catalizatori pentru sinteza de înaltă presiune a metanolului.
- Catalizatori pentru sinteza metanolului la presiune joasă.
- Chimia sintezei metanolului din SNG.
- Influența temperaturii asupra eficienței procesului de obținere a metanolului.
- Influența presiunii asupra eficienței procesului de obținere a metanolului.
- Cinetica procesului de obținere a metanolului.
- Bilanțul masic al speciilor în procesul de obținere a metanolului.
- Formarea de produse secundare.
- Procedeul Lurgi (Germania) de obținere a metanolului
- 5.2. Gazificarea deșeurilor de biomasă regenerabilă și a gunoierului urban 214**
- Gazeificatoarele.
- Gazeificatorul Purox-USA.
- Gazeificatorul Moore-Canada.
- Reacția WGS cu aburul.
- Mărirea fabricilor de sinteză a metanolului în SUA.
- Comparație între producția de metanol din deșeurile de lemn, din gaze naturale, sau din cărbune.
- 5.3. Obținerea de gaz de sinteză (syngas) prin gazeificarea cărbunelui 227**
- Procesul de gazeificare a cărbunelui
- Situația tehnologiilor folosite la gazeificarea cărbunelui (preliminariii)
- Performanță și costuri la gazeificarea cărbunelui.
- Potențial și impedimente pentru gazeificarea cărbunelui.
- Situația actuală privind procesul și tehnologia disponibilă.
- Gazeificatoare cu strat solid mobil sau în strat fix (Figura 53-A)
- Gazeificatorul în strat fluidizat (Figura 53-B)
- Gazeificatoare cu strat antrenat pneumatic. (Figura 53-C)
- Chimia procesului de gazeificare a cărbunelui.

Chimia (utilizarea) syngas (SNG)-ului.
 Amoniacul.
 Metanolul.
 Producerea de gazul metan sintetic (SNG).
 Combustibili convenționali din SNG.
 Transformarea SNG în hidrocarburi lichide.
 Reacția Fischer-Tropsch (F-T).
 O scurtă istorie a utilizării cărbunelui și a gazeificării lui .
 Piroliza cărbunelui
 IGCC (cicluri combinate de gazeificare integrate) IGCC (cicluri combinate de gazeificare integrate).
 Atribute ale tehnologiei de gazeificare a cărbunelui.
 Flexibilitatea combustibilului.
 Flexibilitatea produselor.
 Purificarea produsului.
 Utilizarea produselor secundare.
 Eficiența.
 Flexibilitatea sistemului.
 Concluzii.

5.4.	Reformarea gazelor naturale (CH₄) integrată cu producția de metanol	259
5.5.	Obținerea metanolului prin oxidarea catalitică a metanului într-o singură etapă	260
5.6.	Obținerea metanolului din CO₂-ul provenit din emisiile industriale	264
	Procesul Lurgi de sinteza metanolului din CO ₂ cu un catalizator Cu / Zn / Al.	
	Selectivitatea procesului de sinteza metanolului din CO ₂	
	Tehnologia procesului Lurgi pentru hidrogenarea CO ₂ la metanol.	
	Concluzii privind procesul Lurgi de hidrogenare CO ₂ la metanol.	
5.7.	Obținerea metanolului prin biosinteză	272
6.	Conversia metanolului la hidrocarburi (MTH)– Un proiect românesc de mare succes	273
6.1.	Diferite instalații industriale folosite pentru conducerea proceselor MTO / MTG	273
6.1.1.	Instalația pilot industrial cu strat fix catalitic construită pentru testarea procesului MTG de către Mobil-Oil în Noua Zeelandă.	274
6.1.2.	Instalația pilot industrial cu strat catalitic fluidizat construită pentru conducerea procesului MTG de către Mobil-Oil la Wesseling (Germania).	277
6.1.3.	Instalație pilot industrial cu reactor cu strat fix de catalizator pentru procesul MTO și procesul MOGD [conversia Metanolului la Olefine, Benzină (Distilată) și Motorină] dată în exploatare de către Mobil-Oil.	285
6.1.4.	Instalația MTO construită și operată de către UOP/HYDRO	287
6.1.5.	Instalația MTG construită de către Haldor Topsoe pentru includerea ei în complexul TIGAS (conversia gazului	288

- natural la benzine sintetice prin procedeul Topsoe). Procesul Akron de conversie a LP-DME (liquid-phase DME) la benzine sintetice (DTG) [dimetil-eter (DME) la benzină].
- 6.1.6. Un proiect Românesc de mare succes. Proiectarea, construcția și operarea unui pilot industrial cu strat catalitic fluidizat pentru conducerea proceselor MTG, MTO, OA, ETBZ la Combinatul Petrochimic Brazi (Ploiești, România) (PWB) Modelul matematic folosit la simularea reactoarelor MTO-MTG de la PWB. 290**
- 6.1.7. Conversia metanolului la propilenă (MTP) (tehnologia Lurgi) 309**
- 6.2. Conversia metanolului la olefine (MTO) dezvoltată la scară industrială la PWB (România) Model extins pentru cinetica MTO propus de colectivul IECB-UPB (România)(vezi și cap.6.1.6 și Tabelul 2) Setul de reacții liniare independente de la procesul MTO. 318**
- 6.3. MTG – conversia metanolului la benzine - proces dezvoltat în instalația românească de la PWB 342**
- 6.4. Transformarea metanolului în produse aromate BTX - proces dezvoltat și testat folosind instalația industrială pilot românească de la PWB 356**
- 6.5 Alchilarea olefinelor C4 cu metanol (OA) – procedeu dezvoltat la instalația PWB din România Model cinetic extins pentru procesului OA. Model cinetic redus pentru procesul OA. 362**
- 7. Sinteza Fischer-Tropsch (FT) testată la scara de laborator la ICECHIM-IECB- România Intermediari în procesul FT și reacții elementare. Materii prime pentru sinteza Fischer-Tropsch (FT): cărbunele. Materii prime pentru sinteza Fischer-Tropsch (FT): GTL. Condițiile de operare ale procesului FT. Distribuția produșilor de la sinteza FT. Catalizatorul folosit la sinteza FT. Studii ale sintezei FT la IECB (România). Cinetica procesului FT elaborată de IECB-UPB (România). ([Mihail, Maria, et al., 1986]. Distribuția produșilor de reacție la sinteza FT (IECB) Simularea dinamicii reactorului experimental în strat fix de la IECB pentru procesul FT folosind modelul cinetic al lui [Mihail, Maria, et al., 1986]. 382**
- 8. Procesul de conversie a etanolului la hidrocarburi (ETH) testat pe instalația pilot MTO-MTG de la PWB (România) Distribuția produșilor de reacție la procesul ETH. Termodinamica și cinetica globală a procesului ETH. 400**
- 9. Alchilarea benzenului sau etil-benzenului (EB, ETBZ) cu etenă pentru obținerea de hidrocarburi aromatice superioare. Un proces testat utilizând instalația pilot 403**

	industrial MTO de la PWB (România)	
	Termodinamica procesului EB.	
	Distribuția produșilor la procesul EB.	
	Modelul cinetic al procesului EB.	
10.	Instrumente și concepte moderne de inginerie chimică folosite la dezvoltarea proceselor chimice industriale durabile.	413
	Sustenabilitatea procesului.	
	Optimalitatea, siguranța în operare, și sustenabilitatea	
	Profitabilitate economică	
	Aspecte privind impactul asupra mediului.	
	Sustenabilitatea socială	
	Optimizarea procesului.	
	Siguranța procesului.	
	Paradigme (concepte) clasice și noi de inginerie chimică.	
	Prima paradigmă: operații unitare.	
	A doua paradigmă: fenomene de transport.	
	A treia paradigmă: ingineria produselor chimice.	
	A patra paradigmă: inginerie chimică durabilă.	
	Structura multi-strat (tip ”ceapă”) a ingineriei chimice și biochimice.	
	Stratul unificator exterior: beneficii sociale îmbunătățite.	
	Domeniul actual și importanța C&BE	
	Scopul și importanța viitoare a C&BE în contextul socio-economic.	
	Economia circulară	
11.	Concluzii	449
	Un sumar general al utilizării metanolului.	
	Bibliografie selectivă privind proiectul Român MTO/MTG (cap. 6.1-6.9)	B1
	Bibliografie producție biomasă algală (regenerabilă)	B5
	Bibliografie generală	B9