МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии
(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»
(наименование кафедры)

18.03.01 Химическая технология
(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ
(направленность (профиль)/специализация)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «Оптимизация технологического процесса синтеза метанола»

Студент Н.С. Таланин
(И.О.Фамилия) (личная подпись)

Руководитель доцент, к.б.н., Т.М. Гребенкина
(И.О.Фамилия) (личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий кафедрой д.х.н., профессор Г.И. Остапенко
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия) (личная подпись)

«__»_____2019 г.

Тольятти 2019

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа 40 с., 7 рисунков, 18 таблиц, использовано 36 источников, 5 листов графического материала.

Объектом исследования является установка получения метанола из синтез-газа ООО «ТОМЕТ».

Ключевые слова: синтез метанола, метанол, синтез-газ, диоксид углерода, реактор, технологическая схема, технологический расчет

Цель работы: оптимизация технологического процесса синтеза метанола ООО «ТОМЕТ».

Графическая часть работы выполнена на 5 листах и включает в себя технологическую схему процесса синтеза метанола, реактор синтеза метанола, таблицы материального и теплового балансов, химизм процесса.

Пояснительная записка включает в себя три раздела.

В теоретической части рассмотрены физико-химические основы процесса получения метанола из синтез-газа, кинетика процесса, применяемые каталитические системы.

В технологической части проведено описание действующей установки синтеза метанола ООО «ТОМЕТ». Описан способ модернизации процесса.

В расчетной части приведены расчеты материального и теплового балансов для проектируемого реактора синтеза метанола,

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 7.0 и представлена на электронном носителе.

ABSTRACT

This work consists of 40 pages and contains 7 drawings, 14 tables, the list of 36 references, and 5 sheets of graphic material.

The object of the study is the installation of the methanol production from syngas at TOMET LTD.

The objective of the work is to optimize the methanol synthesis process at TOMET LTD.

The graphic part is completed on 5 sheets and includes the methanol synthesis technological scheme, a methanol synthesis reactor, mechanism of syngas conversion to methanol, tables of material and heat balances.

The explanatory note includes three sections.

The theoretical part considers the physicochemical fundamentals of methanol production from synthesis gas, including the kinetics of the process and the catalysts.

The technological part describes the technological installation of the methanol synthesis from syngas at TOMET LTD. Options for modernizing the process are also considered.

In the calculation part, according to the proposed modernization method, material and heat balances calculations for the designed installation are given.

The process of methanol synthesis in two parallel reactors is proposed.

In the present work, the material and heat balances of the methanol synthesis process of the designed installation were calculated. The dimensions of the proposed vertical tubular reactor were determined.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время метанол является одним из самых потребляемых товаров в мире, спрос на него оценивается в 70 млн. тонн в год. Его основными областями применения являются топливо, присадки или реактивы в химической промышленности. Однако, он может выступать в качестве водородного носителя в технологии топливных элементов, а также как денитрификатор для очистки сточных вод. Метиловый спирт может быть получен из любого возобновляемого источника углеводородов путем частичного окисления в продуваемом кислородом газификаторе получения синтетического газа, который затем преобразуется в метанол.

Потребление метанола в качестве сырья для производства формальдегида, уксусной кислоты и других основных химических веществ растет примерно на 2% в год. В последние годы, поскольку метанол также привлекает все большее внимание в качестве топлива для топливных элементов и промежуточного сырья для производства водорода и диметилового эфира (ДМЭ), являющихся источниками чистой энергии, ожидается, что в будущем спрос на метанол будет продолжать расти.

Наиболее распространенной технологией получения метанола является каталитическая реакция синтез-газа под низким давлением. Низкое давление позволяет работать в условиях, благоприятствующих конверсии метанола и практически полностью подавляющих производство побочных продуктов. Недостатками традиционной технологии являются высокие требования к изотермичности процесса по всему объему реакционной массы, необходимость бесперебойного отвода тепла из зоны реакции, а также высокие температуры, обусловленные активностью применяемых катализаторов.

Целью работы является оптимизация технологического процесса синтеза метанола ООО «ТОМЕТ».

Задачи бакалаврской работы:

1. Рассмотреть основы процесса получения метанола из синтез-газа, термодинамику процесса, применяемые катализаторы;

2. Проанализировать существующую технологическую схему получения метанола на производстве ООО «ТОМЕТ». Предложить способ модернизации процесса;

3. Описать способ модернизации процесса;

4. Рассчитать материальный и тепловой балансы проектируемой установки;

5. Сделать выводы об эффективности предлагаемого решения.

1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Изначально метанол производился методом сухой перегонки древесины, который оказался очень неэффективным [1]. Первый промышленный процесс производства метанола представлял собой реакцию синтез-газа под высоким давлением (около 300 атм.) и был запатентован компанией BASF в 1923 году. Катализаторы, использованные в этих ранних процессах, были основаны на ZnO/Cr_2O_3. Компания ICI получила хорошие результаты, используя медь, рассеянную на цинковых катализаторах (1960-е годы). Применение такой каталитической системы позволило использовать более мягкие условия, тем самым значительно снизить как затраты, так и технологические риски.

Все технологии промышленного метанола включают три технологические секции, перечисленные ниже:

- Подготовка синтетического газа (риформинг);

- Синтез метанола;

- Очистка метанола

При проектировании метанольной установки три технологические секции могут рассматриваться независимо друг от друга, а технология может быть выбрана и оптимизирована отдельно для каждой секции. Обычными критериями для выбора технологии являются капитальные затраты и эффективность установки. Подготовка и сжатие синтетического газа обычно составляет около 60% инвестиций, и почти вся энергия расходуется на этот технологический участок.

Синтез-газ производства метанола характеризуется стехиометрическим соотношением $(H_2 - CO_2) / (CO + CO_2)$, часто называемым модулем М. Модуль, равный двум, характеризует синтез-газ, применимый для получения метанола. Другими важными свойствами синтез-газа являются соотношение

CO к CO_2 и концентрация инертных газов. Высокое соотношение CO к CO_2 увеличивает скорость реакции и позволяет достичь требуемой степени конверсии за один проход. Кроме того, уменьшение количеств воды в реакционной зоне снижает скорость дезактивации катализатора. Высокая концентрация инертных веществ снижает парциальное давление активных реагентов. В синтезе метанола инертными веществами, как правило, являются метан, аргон и азот [2].

1.1 Физико-химические основы процесса

Получение метанола из синтез-газа включает в себя реакции гидрирования монооксида (1) и диоксида углерода (2) и обратные водно-газовые реакции (3):

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH - 90.55 \text{ кДж/моль} \quad (1)$$

$$CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O - 49{,}43 \text{ кДж/моль} \quad (2)$$

$$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O + 41.12 \text{ кДж/моль} \quad (3)$$

Как видно из теплоты реакции, суммарный тепловой эффект процесса экзотермический, достигающий наибольших значений конверсии при низких температурах. Этот факт, в сочетании с высокой производительностью процесса, делает конструкцию реактора точкой опоры в этом процессе. Большинство проектируемых промышленных реакторов представляют собой аппараты (процессы ICI, Kellogg и Linde), в которых катализатор закреплен внутри трубок, а охлаждение обеспечивается через рубашку реактора. Другой конструкцией является трехфазный реактор, осуществляемый компанией " ChemSystems", в котором катализатор диспергируется в инертной жидкости, а газовая фаза состоит из реагентов и продуктов, за исключением метанола, который абсорбируется жидкой фазой. Такая конструкция улучшает теплопередачу и дезактивацию катализаторов [2, 3].

При расчете константы равновесия реакции между оксидом углерода и водородом применяются следующие уравнения [4]:

- Уравнение Фроста:

$$lgK_p = \frac{3925}{T} - 9.84lgT + 0.00347T + 14.8 \quad (4)$$

- Уравнение Темкина-Чередниченко:

$$lgK_p = \frac{3971}{T} - 7.492lgT + 0.00177T - 0.311 \cdot 10^{-7}T^2 + 9.218 \quad (5)$$

Уравнение состояния Кричевского-Казарновского положительно характеризует экспериментальные данные $\mathrm{p} - V - \mathrm{T}$ системы «H_2-CO-CH_3OH» и имеет вид:

$$P_0 = p_{CO} \cdot N_{CO} + p_{CH3OH} \cdot N_{CH3OH} + p_{CH3OH} \cdot N_{CH3OH} + 0.741 \cdot N_{H2} \cdot N_{CO} \cdot \left(p_{CO} - p_{H2}\right) + \left(0.00155 \cdot t - 0.218\right) \cdot N_{CO} \cdot N_{CH3OH} \cdot \left(p_{CO} - p_{CH3OH}\right) + \left(0.00183 \cdot t - 0.106\right) \cdot N_{H2} \cdot N_{CH3OH} \cdot \left(p_{H2} - p_{CH3OH}\right) \quad (6)$$

где P_0, p_{CO}, p_{H2}, p_{CH3OH} - общее и парциальное давление компонентов, МПа;

N_{CO}, N_{H2}, N_{CH3OH} - мольные доли компонентов;

t - температура, °C.

В производстве метилового спирта в промышленных масштабах используют такие реакционные смеси как — метан, азот, аргон и оксид углерода. Инертные составляющие необходимы по причине влияния их парциальных давлений на равновесный выход метилового спирта. Следовательно, стоит соблюдать концентрации данных компонентов при осуществлении термодинамических расчетов [5-7].

Следующая зависимость насыщенных паров метилового спирта от параметров процесса указана ниже:

$$lgC_{CH3OH} = 6.542 - \frac{1874.1}{T} - lgP_0 \quad (7)$$

где C_{CH3OH}– наличие паров метилового спирта в газе, % (об.).

Влияние состава исходного газа на равновесие системы показано на рис. 1.1

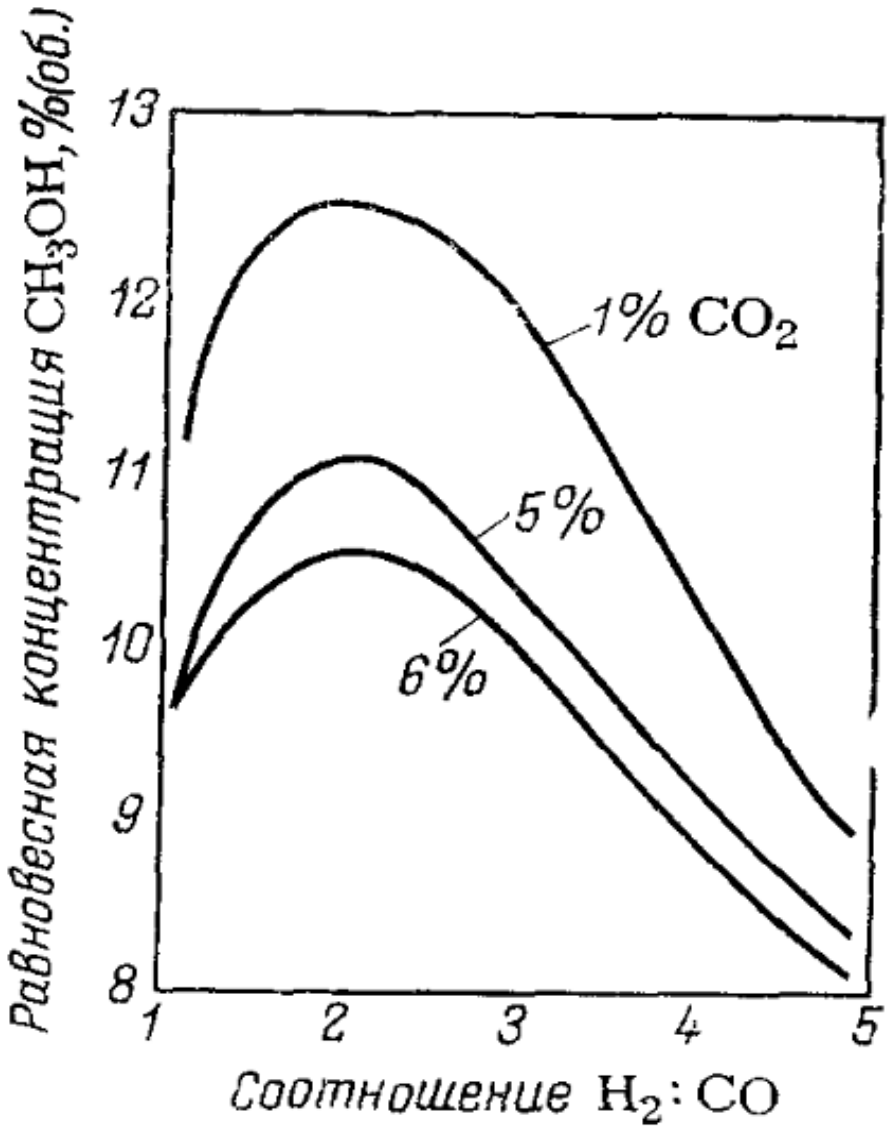

Рисунок 1.1 – Влияние мольного соотношения реагентов на концентрацию спирта в присутствии инертов

Метиловый спирт в равновесной газовой системе приобретает наибольшую концентрацию при увеличении отношения H_2:CO в исходном потоке. С увеличением данного значения возрастают степени превращения оксидов углерода, причем для диоксида более интенсивно.

Снижение данного соотношения уменьшает степень превращения оксида и диоксида углерода в метиловый спирт, но увеличивает степень превращения водорода.

Повышение содержания инертных компонентов в исходном газе уменьшает равновесную концентрацию метанола. Это объясняется понижением значений парциальных давлений основных взаимодействующих компонентов и их летучести.

Так как реакция экзотермическая, увеличение температуры имеет отрицательное влияние, смещая равновесие целевой реакции, вызывая рост скорости побочных реакций и снижая селективность процесса.

Рост давления негативно сказывается на степени конверсии исходных оксидов.

На рис. 1.2 приведена зависимость равновесной концентрации метилового спирта от давления и температуры.

На равновесную концентрацию воды в реакционной смеси влияет и повышение давления. Однако наибольший выход по отношению к метанолу достигается увеличением отношения H_2:CO в исходном сырье при прочих равных условиях.

Для осуществления процесса с высокими выходом конечного продукта, степенью превращения исходных компонентов сырья, а также равновесными концентрациями метанола, необходимо установить низкие температуры в интервале 200-260^{o}C, давление в интервале 5-30 МПа, стехиометрический состав исходного газа H_2:CO=2 [3].

При изучении механизма и кинетики в зависимости от параметров процесса и катализаторов, те или иные реакции исключаются. При этом реакции 1.1-1.3 идут повсеместно, независимо от состава используемого катализатора и параметров процесса.

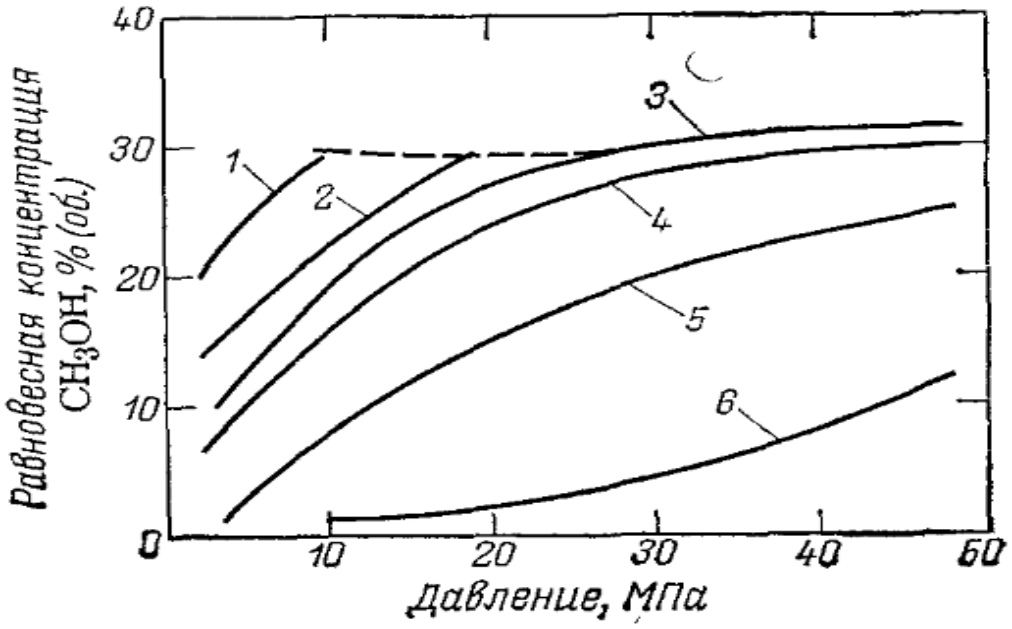

Рисунок 1.2 – Зависимость равновесной концентрации метанола от давления и температуры:

--- - кривая конденсации метанола; 1-6 – кривые концентрации метанола при температурах 200, 220, 240, 260, 300 и 400 °C соответственно.

Механизм процесса согласно кинетической модели Граафа, является самой достоверной и распространённой [4, 5]. При создании представленной модели Грааф отстаивал предположение, что метанол образуется одновременно из обоих оксидов углерода. Синтез метила из монооксида углерода состоит из четырех этапов с получением заряженного хемосорбированного комплекса (*s_1 и s_2 – активные центры катализатора)*:

$$\begin{cases} COr_1 + Hr_2 \rightarrow HCOr_1 + r_2 \\ HCOr_1 + Hr_2 \rightarrow H_2COr_1 + r_2 \\ H_2COr_1 + Hr_2 \rightarrow H_3COr_1 + r_2 \\ H_3COr_1 + Hr_2 \rightarrow CH_3OH + r_1 + r_2 \end{cases} \quad (9)$$

где s_1 и s_2 – активные центры катализатора

Синтез метилового спирта из углекислого газа имеет 6 стадий и протекает на четвёртой стадии с отщеплением воды:

$$\begin{cases} CO_2r_1 + Hr_2 \rightarrow HCO_2r_1 + r_2 \\ HCO_2r_1 + Hr_2 \rightarrow H_2CO_2r_1 + r_2 \\ H_2CO_2r_1 + Hr_2 \rightarrow H_3CO_2r_1 + r_2 \\ H_3CO_2r_1 + Hr_2 \rightarrow H_2COr_1 + H_2Or_2 \\ H_2COr_1 + Hr_2 \rightarrow H_3CO_2r_1 + r_2 \\ H_2COr_1 + Hr_2 \rightarrow CH_3OH + r_1 + r_2 \end{cases} \quad (10)$$

1.2 Катализаторы процесса

Цинкхромовый оксидный катализатор является первым катализатором для получения метилового спирта в промышленных масштабах. Производителем является фирма BASF. При применении цинкхромового катализатора процесс синтеза метилового спирта протекает при давлении 30 МПа и температурах 300-400°С [3,8,9]. На сегодняшний день на отечественных производствах метилового спирта также применяют цинкхромовые катализаторы, работающие при давлении 25-70 МПа и температурах 370-420 °С. Наиболее активный катализатор имеет наименование СМС-4 (северодонецкий метанольный среднетемпературный). Его использование позволяет уменьшить расход исходного газа, повысить степень превращения окиси и двуокиси углерода, на 5-10°С уменьшить температуру процесса синтеза. Низкая чувствительность к каталитическим ядам является преимуществом цинкхромовых катализаторов.

Разработка и совершенствование методов очистки привели к замене цинково-хромовых катализаторов на катализаторы второго поколения, в структуре которых используются медьсодержащие вещества. Еще в 60-х

годах прошлого столетия, после появления разработок компании ICI, почти все вновь введенные установки по производству метанола работали при низком давлении на медьсодержащих катализаторах, что позволило снизить концентрацию побочных продуктов и улучшить качество сырого метанола. Было установлено, что катализаторы на основе меди намного активнее катализаторов на основе ZnO, но при этом значительно легче отравляться серой [10, 11].

Большой интерес к медным катализаторам все еще очевиден сегодня. Как правило, основными компонентами медного катализатора являются CuO, ZnO, Al2O3 (рис.1.3). Катализаторы чаще всего производятся путем осаждения. Перед их использованием в процессе их подвергают восстановлению, при котором оксид меди восстанавливается до металлической меди, при этом некоторое количество меди остается в форме Cu^{+} и Su^{2+}.

Катализаторы на основе меди уже более 40 лет используются в синтезе метанола. Были исследованы многие различные медные системы и методы их подготовки. Катализатор, широко используемый в промышленности, включает цинк, алюминий, медь с приблизительным соотношением Cu:Zn:Al 60:30:10.

Несмотря на то, что медные катализаторы давно используются в промышленности, нет единого мнения о роли ZnO и других промоторов, например, Al_2O_3.

Достигнута договоренность, что ZnO выступает в качестве структурного промотера. В качестве разделителя ZnO-частицы замедляют спекание частиц меди и усиливают дисперсию меди. Поэтому площадь поверхности меди увеличивается, что приводит к такому же увеличению каталитической активности. Однако, поскольку выяснилось, что активность катализаторов Cu/ZnO не линейно возрастает с увеличением площади медной

поверхности, ZnO также играет роль в формировании активных участков. Существуют данное о том, что содержание ZnO только способствует образованию тонких медных островов с очень активной поверхностью.

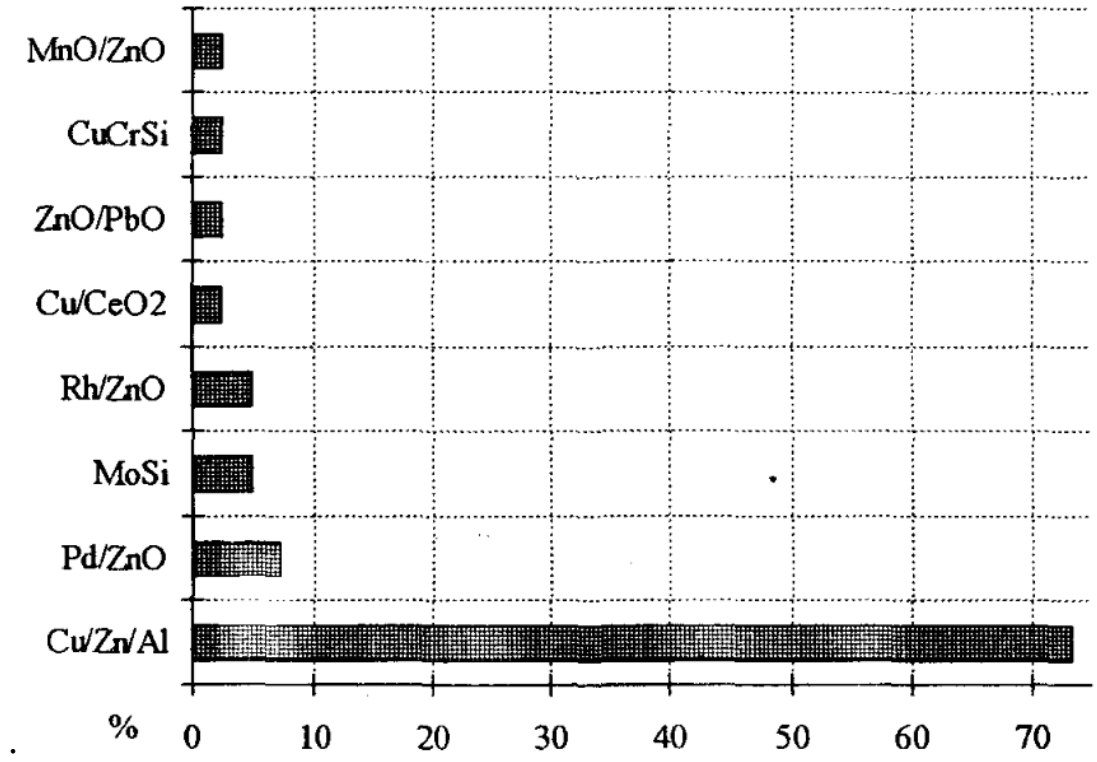

Рисунок 1.3 – Катализаторы синтеза метанола

Катализаторы, имеющие в своей структуре медь, способны проявлять свою максимальную активность в диапазоне температур 220-280°С и давлении 3 -5 МПа. В промышленности изучено производство синтез метанола на медьсодержащих катализаторах, которое способно осуществляться как из CO, CO в присутствии CO_2, так и из CO_2 [3-5].

Ионы меди в составе данных оксидных соединений имеют свойство восстанавливаться до металла с образованием протонов под влиянием водорода и при взаимодействии протонов окисляться с гидрируемыми молекулами, что и придает им высокую активность [4, 7].

Катализатор фирмы ICI применялся для получения метанола ООО «ТОМЕТ» . В соответствии с патентными данными каталитическая система состоит из, % (масс.) [9]: 60,1% CuO; 22,2% ZnO; 7,9% Al_2O_3; 0,03% Na2O.

Благодаря селективной активации реакции образования метилового спирта, катализаторы фирмы ICI дают возможность реализовать процесс при низких температурах. Синтез метилового спирта протекает при температуре 210 – 240^oC и давлении 0,6 – 10,3 МПа.

В литературном источнике существует описание низкотемпературного катализатора на основе меди ДН-8-2 [10]. Катализатор ДН-8-2 состоит из (мольное соотношение): CuO : MnO : MgO: ZnO : Cr2O3: Al_2O_3:BaO = 1:0,3:(0,15-0,2):(0,05 - 0,1):(0,05-0,1):(0,25-0,3):0,05.

Объемная скорость синтез-газа: 10000 $ч^{-1}$ обеспечивает выход метанола-сырца в количестве 2.2 мл/$см^3$·ч при температуре 240^oC и давлении 5 МПа. Содержание метанола в сырце 97,4%.

По результатам промышленных испытаний, катализатор ДН-8-2 обладает такими достоинствами как:

- степень превращения оксидов углерода достигает 90%;

- расходные нормы по сырью снижаются на 5-10%;

- маленькие показатели концентраций оксида углерода (I) дают возможность повысить срок эксплуатации теплообменного оборудования и аппаратов, снизить возможность образования карбонилов железа и изолировать от процесса метанирования, сократить число остановок для устранения пропусков;

- повышается качество метанола - сырца: содержание метанола возрастает до 94 - 97 мас.%;

- уменьшается количество затрат на ректификацию метанола – сырца.

В настоящее время для производства метанола ООО «ТОМЕТ» в процессе участвует катализатор Alvigo CHM-1. Он является Cu-Zn-Al катализатором современного поколения, приготовленный с применением технологии осаждения нитратов. Катализатор имеет очень высокую активность и термическую стабильность, что гарантирует длительный срок службы. Высокая селективность CHM даёт возможность получать высококачественный метанол-сырец с значительной экономией сырья и энергии. Усовершенствованная механическая прочность каталитических зерен обеспечивает более долгий срок службы [25-26].

2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Технология синтеза метанола ООО «ТОМЕТ»

Технологическая схема синтеза метанола ООО «ТОМЕТ» изображена на рис. 2.1.

Свежий газ из стадии риформинга метана с температурой, соответствующей температуре реакции, после теплообменников Т-2 и Т-1 поступает на вход двухступенчатого компрессора синтез-газа К-1. Конструкция компрессора способствует интеграции потока свежего синтетического газа из переработанного синтетического газа в метаноловую стадию синтеза.

Необходимость достижения достаточной конверсии сырья вместе с высокой селективностью процесса, способная обеспечить оптимальную капиталоёмкость объекта и низкую себестоимость метанола определяет выбор параметров и условий проведения промышленного синтеза.

Рост давления способствует благоприятному смещению равновесия целевых реакций, однако приводит к росту энергозатрат на компремирование и капзатраты по изготовлению и обслуживания оборудования высокого давления.

Повышение температуры отрицательно смещает равновесие за счёт экзотермичности целевой реакции, а также вызывает рост скорости побочных реакций, снижая селективность процесса.

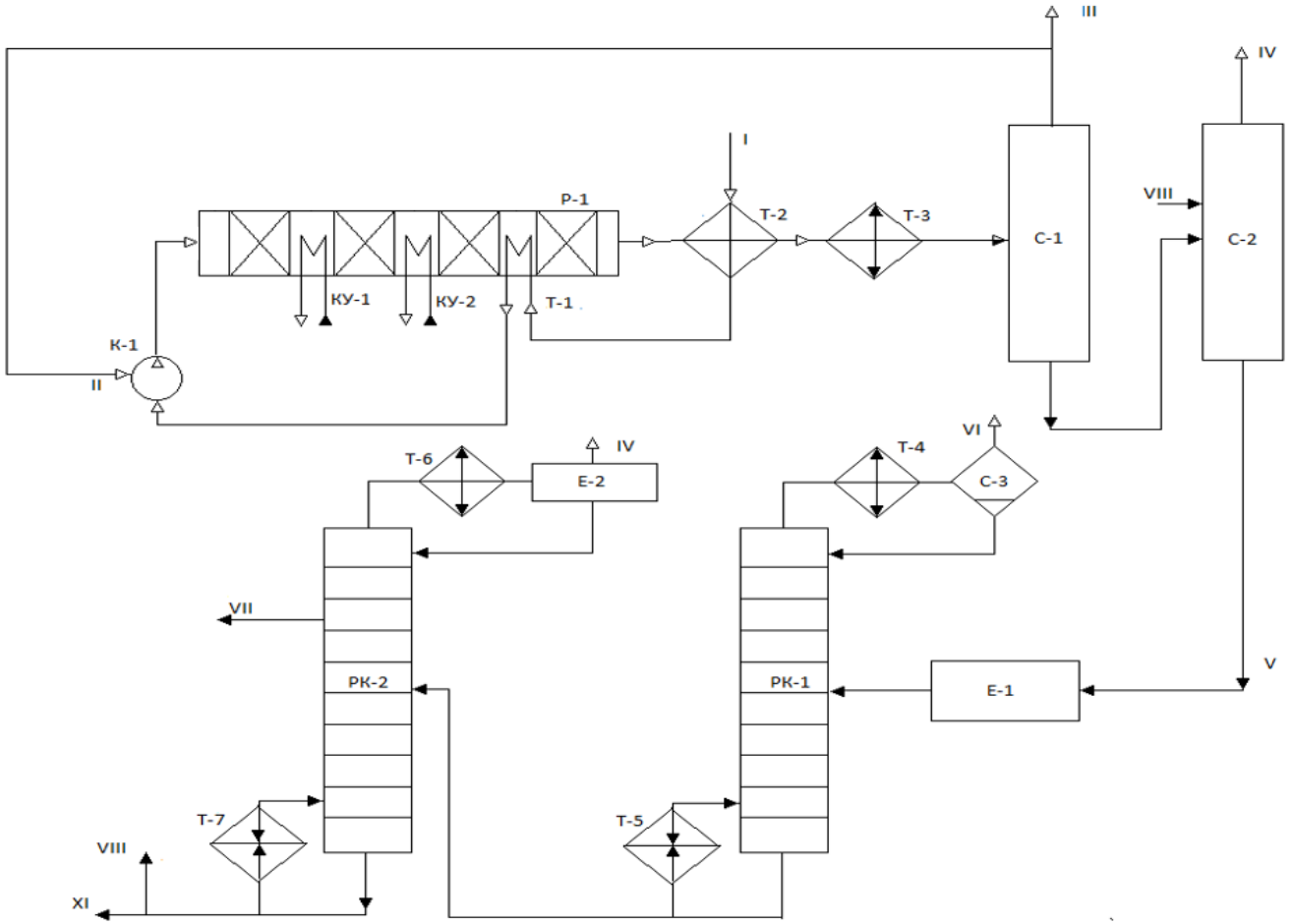

Рисунок 2.1 – Технологическая схема производства метоанола ООО «Томет»

На значения объемной скорости влияют давление в системе, активность катализатора и соотношение H_2 : CO в циркуляционном газе. В начале кампании, объёмная скорость и соотношение подвергаются повышению, что характеризует высокую активность катализатора.

Рост объемных скоростей улучшает отвод тепла от объема катализатора, повышает селективность процесса, повышает производительность установки, но при этом расходует энергию на циркуляцию.

Увеличение пропорций H_2 : CO в циркуляции синтетического газа с 2 до 4,5 повышает производительность метанольной установки, увеличение соотношения H_2 : CO с 4-5 до 10-12 снижает объемную скорость и производительность реактора. Однако, стоит выделить и некоторые преимущества работы с высоким соотношением:

- значительное увеличение срока пробега катализатора;

- постоянство технологического режима процесса;

- увеличение селективности синтеза и снижение карбонильной коррозии оборудования.

Для синтеза метанола используется горизонтальный реактор Р-1, представленный на рис. 2.2) при температуре 210 - 240°С и давлении 0,6 – 10,3 МПа на катализаторе Alvigo СНМ-1 (Северодонецкий низкотемпературный медный катализатор).

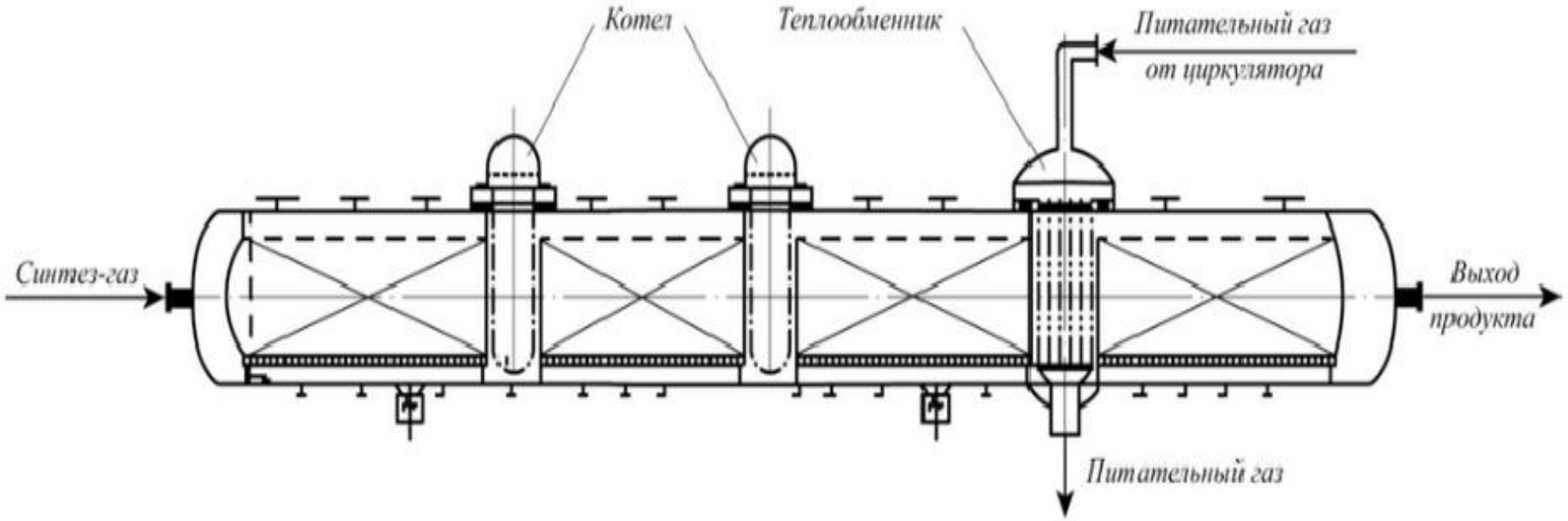

Рисунок 2.2– Горизонтальный реактор стадии синтеза

Сера в любой фазе является ядом для катализатора, эксплуатируемого в процессе синтеза метанола.

Помимо серы, на активность катализатора влияют соединения хлора, тяжёлые щелочные металлы и мышьяк. По этой причине применяется только деминерализованная вода при проведении гидравлических испытаний оборудования и трубопроводов стадии синтеза метанола.

Весь объем катализатора имеет четыре секции и располагается в реакторе Р-1. В данном реакторе, отвод и утилизация избыточного тепла реакции в котлах-утилизаторах КУ-1, КУ-2, встроенных в конструкцию реакционного аппарата, разделяя секции между собой, обеспечивает изотермическое течение процесса.

Избыточное тепло реакции, которое выделяется при прохождении реакционной массой третьей секции, отводится с применением встроенного теплообменника Т-1, который находится между третьей и четвертой секциями.

Наибольшая энергоэффективность, т.е. наиболее эффективный энергетический технологический режим реакционной установки, достигается за счет утилизации большего количества технологического тепла в котлах-утилизаторах КУ-1.2, расположенных между секциями колонны синтеза П-1. Одновременно в теплообменниках Т-1,2 используется необходимое количество тепла для нагрева исходного газа перед его попаданием в реакционную колонку.

Полученный реакционный поток из колонны синтеза П-1 направляется в теплообменник Т-2 для охлаждения рециркуляционным газом до температуры 120-240^{o}С.

После процесса охлаждения поток поступает в водяной конденсатор Т-3 и направляется на разделение в сепаратор С-1. Сепараторе обеспечивает выделение метанола-сырца из несконденсированных газов.

Неконденсируемые газы "циркуляции" возвращаются на всас циркуляционной ступени компрессора К-1 с температурой 30 - 50°С и давлением 9,66 – 9,9 МПа.

Определенное количество циркуляционного газа после сепаратора С-1 сбрасывается на стадии гидросероочистки и конверсии метана в форме продувочного потока с температурой 30 - 50°С и давлением 0,7 - 4,0Мпа.

Неочищенный метанол из нижней части сепаратора С-1 поступает в сепаратор неочищенного метанола С-2. Газовая фаза из сепаратора С-2 направляется с температурой 30 - 50 ° С и давлением не более 0,3 МПа в систему топливного газа на горелках печи, а жидкий неочищенный метанол поступает в сборник неочищенного метанола Е-1. Далее метанол-сырец с температурой 40 - 60°С з сборника Е-1 подается в колонну отгонки легких фракций РК-1.

Чтобы увеличить относительную летучесть легкокипящих примесей по отношению к метанолу в питании колонны РК-1 создается концентрация воды не менее 20% (вес.). Для этого некоторое количество потока кубовой воды ректификационной колонны РК-2 подается в сепаратор метанола-сырца С-2.

Легкокипящие примеси при взаимодействии с водой азеотропную смесь. По отношению к метанолу температура кипения значительно меньше, это свойство и позволяет удалить примеси из метанола-сырца.

Легколетучие пары, которые содержат в себе метанол-соединения, удаляются с верхней тарелки колонны и подаются в конденсатор-4. После охлаждения поток поступает в сепаратор С-3, где происходит отделение остаточного количества метанола. В качестве флегмы, жидкая фаза из С-3 подается на верхнюю тарелку колонны РК-1.

Газовая фаза из сепаратора С-3, которая содержит в своём составе легколетучие компоненты, сбрасывается на стадию конверсии метана с

температурой 30 - 50°С и давлением 0,025 –0,05 МПа (0,25 – 0,5 кгс/см2) в коллектор легких фракций.

Такая схема необходима для исключения потерь метанола с отдувкой. Кубовая жидкость колонны РК-1 с температурой 40 - 120°С подается на тарелки питания товарной колонны получения метанола-ректификата РК-2. Подвод тепла в колонну РК-2 проходит через кубовый кипятильник Т-7.

С верхней тарелки РК-2 направляются на охлаждение в теплообменник Т-6 пары, которые содержат метанол и небольшие количества легколетучих компонентов. Там происходит процесс конденсации метанола, после чего поток направляется в сборник флегмы Е-2.

Флегма подается по уровню на верхнюю тарелку колонны РК-2 с температурой 40 - 100°С.

По мере накопления, легколетучие примеси из сборника Е-2 периодически сдуваются на факел.

Готовый метанол-ректификат отбирается с тарелки №3 и выдается на склад метанола.

Кубовая вода откачивается в ХЗК предприятия. Для поддержания содержания воды в питании колонны отгонки легких фракций не менее 20% (вес.) и абсорбции метанола из газовой фазы сепаратора С-2 предусмотрен рецикл части данного потока обратно в сепаратор метанола-сырца С-2 [25, 26].

2.2 Способы оптимизации технологии

Новой тенденцией в производстве метанола на сегодняшний день является разработка и промышленное осуществление синтеза метанола из углекислого газа на низкотемпературных катализаторах. Использование

углекислого газа в процессе производства метанола позволяет значительно сократить антропогенную нагрузку, а именно выбросы отработанных газов, на окружающую среду.

В работе [27] приводится описание модернизации технологической схемы синтеза метанола, применимо к существующей технологии ООО «ТОМЕТ», путем задействования в процессе дополнительного количества диоксида углерода.

Технологическая схема такого процесса представлена на рис. 2.3.

В работе [28] описывается получение метанола из конвертированной смеси водорода и монооксида углерода на медьсодержащей каталитической системе в условиях повышенных температур и давления.

Предлагаемый процесс должен осуществляться в две стадии, первая из которых – взаимодействие синтез газа с водородом в проточном вертикальном реакторе. Количество синтез-газа поданного на первую стадию в несколько раз меньше второго потока.

Температура первой стадии поддерживается около 285^{o}C при давлении 50 атм. и более. Расход сырья на стадию не превышает 2000 м3/ч.

На вторую стадию поступает вторая часть исходного синтез газа с расходом до 10000 м3/ч.

Оба этапа характеризуются выделением в реакционной массе метанола и воды.

Для получения в реакционной зоне требуемой концентрации CO_2 его можно напрямую добавлять на стадию риформинга природного газа или в конвертированный газ в чистом виде.

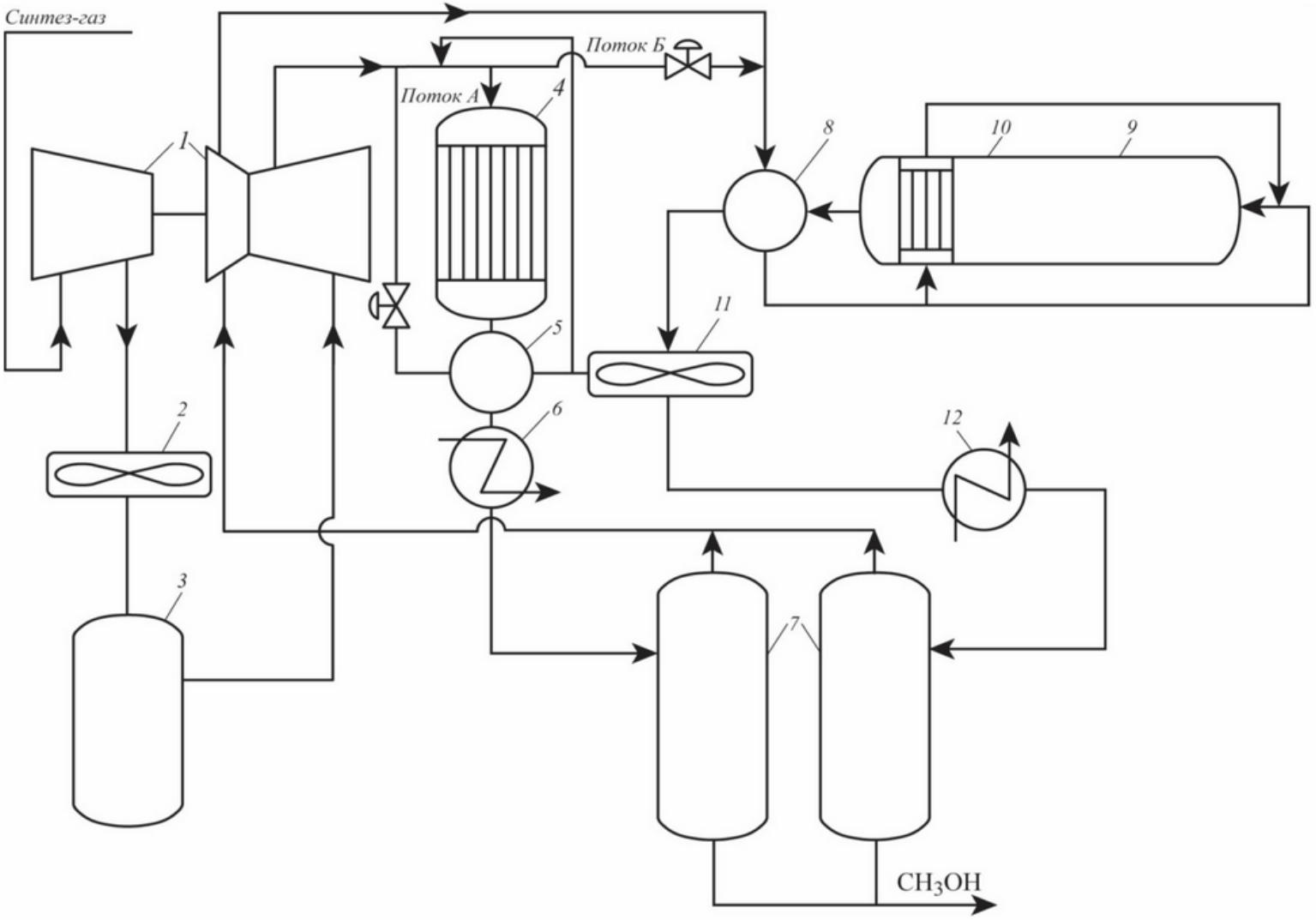

Рисунок 2.3 – Технологическая схема модернизированной установки

Ограничение верхнего предела по содержанию CO_2 в синтез-газе на уровне 10 об. % объясняется возможностью снижения скорости образования метанола при более высоком содержании диоксида углерода в газовой смеси.

Описание технологической схемы:

Преобразованный газ из риформинговой печи подается на вход компрессора 1, охлаждается воздушным охладителем 2 и направляется в сепаратор 3 для отделения влаги. Высушенный синтетический газ сжимается до заданного давления и делится на две части. Первый (поток А) контактирует с катализатором в проточном реакторе 4 и отдает тепло в регенеративный теплообменник 5 и в конденсатор-охладитель 6 на выходе. Конденсатный неочищенный метанол выделяется в сепараторе 7.

В свою очередь, вторая часть конвертируемого газа (поток В) смешивается с циркулирующим газом, нагревается в рекуперативном теплообменнике 8 и подается в каталитический реактор горизонтального типа 9 со встроенным теплообменником 10. Образовавшийся метаноловый газ передает теплоту реакции на воздушный охладитель 11 и охладитель конденсатора 12 и направляет ее в сепаратор 7 для отделения метанола.

Ожидаемым эффектом применения такой технологии станет повышение производительности установки. А в случае добавления в газовую смесь из печи риформинга дополнительного количества диоксида углерода, снижения выбросов в атмосферу углекислого газа проедприятия [27-30].

3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Материальный баланс вертикального реактора

Схема движения материальных потоков представлена на рис.3.1.

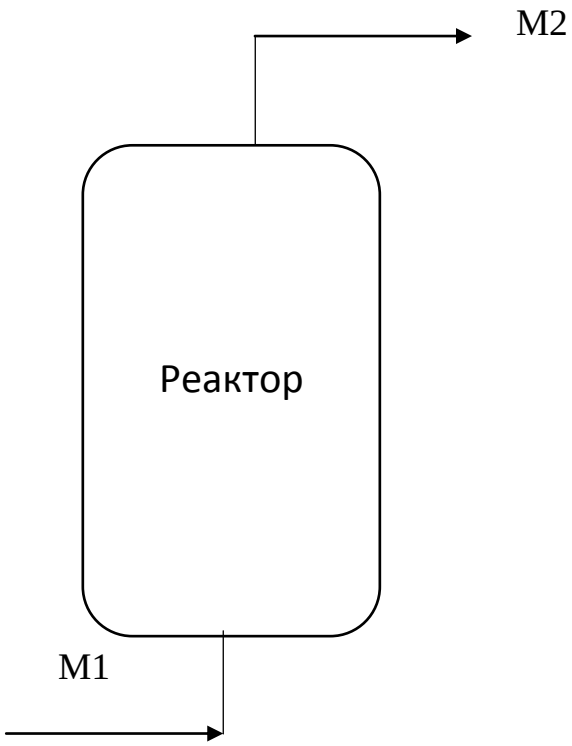

Рисунок 3.1 - Схема материальных потоков отделения синтеза и ректификации:

M_1 – синтез-газ; M_2 – реакционная смесь.

Состав исходной смеси, поступающей на синтез метанола, φ, % об.:

H_2 – 73,3;

N_2 – 2,20;

CH_4 – 4,58;

CO – 10,56;

CO_2 – 3,78

Расход синтез-газа в реактор первой ступени составляет V=2000 м^3/ч.

Объемный расход каждого компонента можно найти по формуле:

$$\varphi_{\text{в-ва}} = \frac{V \cdot \varphi}{100\%}$$

$$V_{\text{H2}} = \frac{2000 \cdot 73{,}88\%}{100\%} = 1477{,}6 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$V_{\text{N2}} = \frac{2000 \cdot 2{,}20\%}{100\%} = 44 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$V_{\text{CH4}} = \frac{2000 \cdot 4{,}58\%}{100\%} = 91{,}6 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$V_{\text{CO}} = \frac{2000 \cdot 10{,}56\%}{100\%} = 211{,}2\text{м}^3/\text{ч}$$

$$V_{\text{CO2}} = \frac{2000 \cdot 3{,}78\%}{100\%} = 75{,}6\text{м}^3/\text{ч}$$

Мольный расход:

$$n_{\text{в-ва}} = \frac{V}{22{,}4}$$

$$n_{\text{H2}} = \frac{1477{,}6}{22{,}4} = 65.96 \text{ кмоль/ч}$$

$$n_{\text{N2}} = \frac{44}{22{,}4} = 1{,}96 \text{ кмоль/ч}$$

$$n_{\text{CH4}} = \frac{91{,}6}{22{,}4} = 4{,}089 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}}$$

$$n_{\text{CO}} = \frac{211{,}2}{22{,}4} = 9{,}42 \text{ кмоль/ч}$$

$$n_{\text{CO2}} = \frac{75{,}6}{22{,}4} = 3{,}375 \text{ кмоль/ч}$$

Массовый расход компонента:

$$M_{\text{в–ва}} = n_{\text{в–ва}} \cdot M$$

где M – молярная масса вещества, кг/кмоль.

$$M_{\text{H2}} = 2 \cdot 65.96 = 131{,}92 \text{ кг/ч}$$

$$M_{\text{N2}} = 28 \cdot 1{,}96 = 54{,}88 \text{ кг/ч}$$

$$M_{\text{CH4}} = 16 \cdot 4{,}089 = 65{,}424 \text{ кг/ч}$$

$$M_{\text{CO}} = 28 \cdot 9{,}42 = 263{,}76 \text{ кг/ч}$$

$$M_{\text{CO2}} = 44 \cdot 3{,}375 = 148{,}5 \text{ кг/ч}$$

Массовый расход синтез газа в реактор:

$$M_{\text{СГ}} = 131{,}92 + 54{,}88 + 65{,}424 + 263{,}76 + 148{,}5 = 664{,}484 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

Состав исходного материального потока представлен в табл. 3.1.

Таблица 3.1 – Состав синтез-газа на входе в реактор

Вещество	% об.	кмоль/ч	кг/ч	% масс
H_2	73,88	65.96	131,92	19.85
N_2	2,20	1,96	54,88	8.26
CH_4	4,58	4,089	65,42	9.85
CO	10,56	9,42	263,76	36.69
CO_2	3,78	3,375	148,5	22.35
Итого:	2000	84,804	664,484	100,00

Количество азота в смеси не меняется. Следовательно, количество конвертированного газа:

$$M_{\text{кг}} = M_{\text{СГ}} - M_{\text{N2}}$$

$$M_{\text{кг}} = 664{,}484 - 54{,}88 = 609{,}604 \text{ кг/ч}$$

Состав газа на выходе из реактора представлен в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Состав газа на выходе из реактора

Вещество	% об.	кмоль/ч	кг/ч	% масс
H2	13,17	43,77	87,54	13,17
N2	8,26	27,44	54,88	8,26
CH4	45,19	150,15	300,30	45,19
CO	1,11	3,68	7,35	1,11
CO2	7,15	23,77	47,54	7,15
CH3OH	21,21	70,46	140,91	21,21
H2O	3,91	12,98	25,96	3,91
Итого:	100,00	332,24	664,48	100,00

Материальный баланс процесса представлен в табл. 3.3.

Таблица 3.3 – Материальный баланс процесса

Компонент	На входе в реактор			На выходе из реактора		
	кг/ч	кмоль/ч	%	кг/ч	кмоль/ч	%
H2	131,92	65.96	19.85	87,54	43,77	13,17
N2	54,88	1,96	8.26	54,88	27,44	8,26
CH4	65,42	4,089	9.85	300,30	150,15	45,19
CO	263,76	9,42	36.69	7,35	3,68	1,11
CO2	148,5	3,375	22.35	47,54	23,77	7,15
CH3OH				140,91	70,46	21,21
H2O				25,96	12,98	3,91
Итого:	664,48	84,804	100,00	664,48	332,24	100,00

3.2 Тепловой баланс процесса

Основные реакции:

$$CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O + 90700 \text{ кДж/кмоль}$$

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH + 49500 \text{ кДж/кмоль}$$

Основное уравнение теплового баланса [31]:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 + Q_5$$

где Q_1 – тепло с сырьем, кДж/ч;

Q_2 – тепло экзотермической реакции, кДж/ч;

Q_3 – тепло продуктов, кДж/ч;

Q_4 – теплопотери, кДж/ч;

Q_5 – тепло с теплоносителем, кДж/ч.

Физическое тепло компонентов смеси:

$$Q_{1/2} = \quad c_i \cdot g_i \cdot T$$

где c_i – молярная теплоемкость компонента смеси при данной температуре, кДж/кмоль·К;

g_i - мольный расход компонента смеси, кмоль/ч;

Т – температура вещества на входе в/на выходе из реактор(а), К.

Теплоемкости веществ при данной температуре рассчитываются по формулам [31-33]:

$$C_p = a + bT + c/T^2$$

или

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$$

где a, b, c, d – коэффициенты.

Расчет молярных теплоемкостей компонентов приведен в табл. 3.5.

Таблица 3.5 – Значения теплоемкостей

Вещество	Коэффициент [34]				C_p, кДж/кмоль·К при температуре 200°С	C_p, кДж/кмоль·К при температуре 250°С
	a	$b\cdot10^3$	$c\cdot10^{-5}$	$c\cdot10^{-9}$		
H_2	27,28	3,26	0,502	-	29,05	29,17
N_2	27,87	4,27	-	-	29,89	30,10
CH_4	17,45	60,46	1,117	-7,20	46,55	49,48
CO	28,41	4,10	-0,46	-	30,14	30,39
CO_2	44,14	9,04	-8,53	-	44,60	45,75
H_2O	30	10,71	0,33	-	35,21	35,72
CH_3OH	15,28	105.2	-31,04	-	51,17	58,95

Расчет физического тепла каждого компонента сведен в таблицу 3.6.

Таблица 3.6 – Физическое тепло компонентов смеси

Вещество	C_p, кДж/кмоль·К при t= 200°С	C_p, кДж/кмоль·К при t= 250°С	кмоль/ч на входе	кмоль/ч на выходе	Q1, кДж/ч	Q2, кДж/ч
H_2	29,05	29,17	65.96	43,77	383228	319193
N_2	29,89	30,10	1,96	27,44	11717	206486
CH_4	46,55	49,48	4,089	150,15	38069	1857356
CO	30,14	30,39	9,42	3,68	56784	27959
CO_2	44,60	45,75	3,375	23,77	30105	271869
H_2O	35,21	35,72		12,98		115911
CH_3OH	51,17	58,95		70,46		1038404
Итого:					519902	3837178

В процессе на образование метанола расходуется и углекислый газ, и монооксид углерода. Примем, что тепловой эффект реакции примерно равен среднеарифметическому тепловых эффектов отдельных реакций, т.е.:

$$Q_2 = \frac{90700 + 49500}{2} \cdot 70{,}46 = 4939246\ кДж/моль$$

Потери тепла зададим, равными 2% от прихода тепла. Тогда:

$$Q_4 = 0.02 \cdot (Q_1 + Q_2)$$

$$Q_4 = 0.02 \cdot \ 519902 + 4939246 \ = 109182{,}96 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_5 = 519902 + 4939246 - 109182{,}96 - 3837178 = 1512787{,}04\ кДж/ч$$

Таблица 3.7 теплового баланса представлена ниже.

Таблица 3.7 –Данные теплового баланса

Поток	кДж/ч	%	Поток	кДж/ч	%
Тепло с сырьем	519902	9,52	Тепло с продуктами	3837178	70,29
Тепло экзотермической реакции	4939246	90,48	Тепло с теплоносителем	1512787,04	27,71
			Теплопотери	109182,96	2,00
Итого:	5459148	100,00	Итого:	5459148	100,00

3.3 Расчет основных размеров реактора

Основной аппарат рассчитывается согласно методике, описанной в источнике [33].

Объем катализатора в реакционных трубах:

$$V_к = \frac{V_1}{w},$$

где V_1 – объемный расход исходной смеси, м3/ч;

w – объемная скорость подачи сырья, $ч^{-1}$.

Объемная скорость сырья составляет 500 $ч^{-1}$.

Объем исходной смеси:

$$V_1 = G_1/\rho_1$$

Объем катализатора:

$$V_к = \frac{2000}{500} = 4{,}0 \text{ м}^3$$

Число труб в реакторе:

$$N = V_к/(0{,}785 \cdot l \cdot d^2)$$

где d=0,076 – внутренний диаметр реакционной трубки, м;

l=5 – длина трубки, м.

$$N = \frac{4{,}0}{0{,}785 \cdot 5 \cdot 0{,}076^2} = 182$$

Число труб, расположенных по диаметру реактора:

$$n = \overline{(4N-1)/3}$$

$$n = \overline{(4 \cdot 182 - 1)/3} = 16 \text{ шт.}$$

Диаметра аппарата:

$$D = \ n + 1 \ b,$$

где b=0.1 – межосевое расстояние труб, м.

$$D = \ 16 + 1 \ 0{,}1 = 1.7 \text{ м}$$

Выбираем самый близкий по значению стандартный диаметр аппарата, равный 1.8 м.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной бакалаврской работе был рассмотрен процесс получения метанола из синтез-газа. Основные выводы и результаты представлены ниже:

1. Изучен процесс получения метанола из синтез-газа, кинетика и каталитические системы, используемые в процессе синтеза. Выяснено, что процесс получения метанола чувствителен к повышению температуры в реакционной массе, вследствие чего резко повышается содержание побочных продуктов процесса.

2. Рассмотрена действующая технологическая схема процесса получения метанола из синтез-газа ООО «ТОМЕТ». Особенностью данного процесса является осуществление синтеза метанола в горизонтальном реакторе, состоящим из четырех отдельных секций, заполненных катализатором.

3. Предложен способ оптимизации технологии синтеза метанола, путем осуществления его в две параллельные стадии.

4. Предложено осуществление процесса синтеза метанола в двух параллельно работающих реакторах: основном – горизонтальном; и дополнительным – вертикальном трубчатом. Трубчатая конструкция реактора синтеза метанола обладает рядом преимуществ, одним из которых является изотермичность реакционной массы по всему объему трубы за счет улучшенного теплообмена. Это, в перспективе, снизит потери катализатора от коксообразовния, а также энергозатраты на процесс.

5. В представленной работе были осуществлены расчеты материального и теплового балансов процесса синтеза метанола проектируемой установки. Были определены размеры предлагаемого в работе вертикального трубчатого реактора. Высота реакционной зоны

аппарата составляет 1,8 м, диаметр 1,7 м. Число труб 182. Объем загруженного катализатора 4 м^3.

6. Предлагаемое в работе решение позволит увеличить производительность установки по метанолу на 1130 т/год.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tijm PJ, Waller F, Brown D. Methanol technology developmentsfor the new millennium / Appl Catalysis A Gen, 2001. P. 275-282.

2. Sherwin MB, Frank ME. Methanol by three phase reaction / Hydrocarbon Proces, 1976. P.122–124.

3. Технология синтетического метанола/ М.М. Караваев, В.Е. Леонов, И.Г. Попов, Е.Т. Шепелев. М. : Химия, 1984. 239 с.

4. Юрьев Е.М., Попок Е.В. Кинетические модели синтеза метанола/ FUNDAMENTAL RESEARCH №8, 2013

5. Graaf G.H., Stamhuis E.J., Beenackersz A.A. Kinetics of low-pressure methanol synthesis // Chemical Engineering Science. 1988. – Vol. 43. – № 12. – P. 3185–3195.

6. Fujitani T., Nakamura I., Uchijima T., Nakamura J. The kinetics and mechanism of methanol synthesis by hydrogenation of COг over a Zn-deposited Cu (111) surface. // Surface Science, 1997, V. 383, Ne 2 -3, P.285-298.

7. Ushikoshi Kenji, Mori Kozo, Kubota Takeshi, Watanabe Taiki, Saito Masahiro. Methanol synthesis from COz and H2 in a bench-scale test plant. // Apply Organometmetatlic Chemistry, 2000, V. 14, № 12, P. 819-825.

8. Sahibzada M. Pd-promoted Cu/ZnO catalyst systems for methanol synthesis from CO-/H-. // Chem. Eng. Res. and Des., 2000, V. 78, Ne 7, P. 945-946.

9. Юрьева Т. М., Плясова Л. М. Механизм синтеза метанола на медноцинковом катализаторе. // Катализ и катализаторы: Фундаментальные исследования Института катализа им. Г. К. Борескова. // Институт катализа СО РАН, 1998, С.35-36.

10. Бочкарев В.В., Волгина Т.Н. Катализаторы получения метанола из синтез-газа.// Химическая промышленность сегодня: Катализ и каталитические процессы, № 9. 2011, с. 18-23.

11. Patent WO 2013076294 A1. Process for the conversion of carbon dioxide to methanol. James Robert Jennings. 2013

12. Корндоф Б. А. Техника высоких давлений в химии. – М: Гос. Изд-во хим. лит-ры, 1952 г.

13. Г.В. Мещеряков. Реакторы синтеза метанола с выходом продукта более 5 об. %. Известия ТулГУ. Естественные науки. 2014. Вып. 1. Ч. 2.

14. Шервин М., Франк М. Трехфазная система получения метанола /Американская техника и промышленность. Сборник рекламных материалов. 1978. № 4. 600 С.

15. Системный анализ процессов получения синтетических жидких топлив / С.Я Бродский. [и др.]. М.: Химия, 1994. 272 с.

16. Леонов В.Е., Завельская Л.А., Формалева Е.Л. Поиск новых путей синтеза метанола – жидкофазный синтез: тезисы докл. / Физ.-хим. Основы синтеза метанола. Метанол-3. 3 Всес. совещ. М., 1986. С. 26–27.

17. Westerterp K.P., Kuczyrskim. A model for a countercurrent gassolidsolid trickle flow reactor for equilibrium reactions. The methanol synthesis.// Chemical Eng. Sci. 1987. Vol. 42. №8. P. 1871–1885.

18. Крупник Л.И., Смалий В.Н., Павлова Н.П. Реакторная система метанола с твердым мелкодисперсным теплоносителем: тезисы докл. /Физ.-хим. основы синтеза метанола. Метанол-3. 3 Всес. совещ. М., 1986.С. 29–30.

19. Крупник Л.И., Овсиенко П.В. Газофазные каталитические реакторы с твердым мелкодисперсным теплоносителем // Хімічна промисловість Україні. 2000. №1–2. С. 75–79.

20. Елисеев О.П. Технология «газ в жидкость» // Рос. хим. ж. 2008. Т. LII. №6. С. 53–62.

21. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительная конверсия метана //Успехи химии. 2005. Т. 74. С. 1216–1245.

22. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change // Eds. S. Solomon. D. Qin. M. Manning. e.a. Cambridge. United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press. 2007. 996 p.

23. Арутюнов В.С. Некоторые тенденции энергетики начала XXI века // Рос. хим. ж. 2008. Т. LII. №.6. С. 4–10.

24. Орлов А.А., Хорьков А.С. Современные технологии производства метанола в разработках фирмы «Метанол Казале». Газохимия, 2009.

25. Технологический регламент производства метанола. ОАО «ТольяттиАзот», 2001 г.28. Арутюнов В.С. Некоторые тенденции энергетики начала XXI века // Рос. хим. ж. 2008. Т. LII. №.6. С. 4–10.

26. Технологический регламент производства метанола. ООО «ТОМЕТ», Тольятти, 2001 г.

27. Афанасьев С.В., Трифонов К.И. Физико-химические процессы в техносфере. Учебник для вузов. Самара: Изд. Сам. науч. центра РАН, 2014. 195 с

28. Афанасьев С.В., Капитонов М.С., Лисовская Л.В. Совершенствование технологии и оборудования крупнотоннажного производства диоксида углерода//Технические газы. 2007. №3. С.51–55.

29. С.В. Афанасьев, Д.И. Трофимов, С.П. Сергеев. Технология переработки углекислого газа в метанол / Химическая техника №3/2016.

30. Патент РФ № 2331625. Способ получения метанола. ПАО «ТольяттиАзот», 2008.

31. Методические указания по курсовому проектированию/ ТГУ; Сост.: В. Е. Стацюк, И. В. Цветкова. Тольятти, 2006. 17с.

32. Эпова Т.И., Пономарева Н.Н. Методические указания к выполнению курсовой работы по общей химической технологии – Тольятти, ТГУ, 2006. – 98 с.

33. Гутник С.П. Расчеты по технологии органического синтеза. М: Химия, 1988. – 272 с.

34. Справочник нефтехимика. Под ред. С.К. Огородникова – Л: Химия, 1978. Т.2. – 592 с.

35. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. Под ред. Ю.И. Дытнерского М: Химия 1991. – 496 с.

36. Павлов. К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л: Химия, 1987. – 576 с.