

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

На тему: «Оптимизация процесса получения водорода из метанола»

Студент

А.А. Михин

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., доцент, И.В. Цветкова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2020

Аннотация

Выпускную квалификационную работу выполнил: Михин А.А.

Тема работы: Процесс получения водорода из метанола.

Научный руководитель: И.В.Цветкова.

Цель работы: разработка технологии получения водорода методом жидкофазного риформинга метанолсодержащих сточных вод.

Краткие выводы по бакалаврской работе: в данной работе были рассмотрены существующие и перспективные способы получения водорода, изучен процесс каталитического жидкофазного риформинга метанола, а именно основные и побочные реакции процесса, используемые катализаторы. Результатом работы является предложение одного из способов получения водорода из метанола - каталитический риформинг. В качестве сырья процесса риформинга можно использовать метанолсодержащие сточные воды, с концентрацией спирта не менее 5%.

Работа состоит из введения, трёх разделов и заключения, списка используемой литературы.

Во введении рассматривается актуальность проводимого исследования, прописывается цель и задачи, предмет исследования. В первом разделе проанализированы способы и процесс получения водорода из метанола. Во втором разделе описаны установка и параметры процесса по получению водорода из метанола. В третьем разделе представлены материальный и энергетический баланс реактора синтеза водорода, а также расчет реактора синтеза водорода.

Структура и объем работы: Представленная работа состоит из введения, 3 разделов, заключения, списка используемой литературы из 28 источников. Общий объем работы, без приложений 43 страниц машинописного текста, в том числе 4 рисунка и 7 таблиц.

Содержание

Введение.....	4
1. Теоретическая часть.....	6
1.1 Способы получения водорода.....	6
1.1.1 Получение водорода паровым риформингом метана	6
1.1.2 Электролиз воды	8
1.1.3 Использование возобновляемых источников сырья	9
1.2 Получение водорода из метилового спирта	11
1.2.1 Физико-химические основы процесса жидкофазного риформинга метанола	14
1.2.2 Характеристика сырья и продуктов процесса.....	18
2. Технологическая часть	22
2.1 Описание технологической схемы жидкофазного риформинга метанола	22
2.2 Аналитический контроль процесса	22
3. Расчетная часть.....	25
3.1 Материальный баланс реактора синтеза водорода.....	25
3.2 Энергетический баланс реактора синтеза водорода.....	30
3.3 Выбор и расчет реактора синтеза водорода	34
3.3.1 Определение основных размеров реактора	34
3.3.2 Прочностной расчет реакционных труб	37
Заключение	39
Список используемых источников.....	41

Введение

Экологические проблемы серьезно угрожают качеству человеческой жизни. Чрезмерная эксплуатация ископаемого топлива привела к тому, что уровень содержания углекислого газа в атмосфере непрерывно растет с все большей скоростью. Разработка источников чистой энергии является многообещающим способом решения этих проблем.

Водород считается наиболее перспективным энергоносителем для создания экологически чистой, надежной и устойчивой энергетической системы. Он может быть получен из разнообразных видов сырья, включая воду, ископаемые топлива и органические вещества.

Электролизу воды как источнику получения водорода в последнее время уделяется большое внимание, поскольку такой способ производит водород высокой чистоты, при этом используя возобновляемые источники энергии.

Помимо электролиза воды, ряд исследований направлен на разработку способа получения водорода из метанола. Существует несколько интересных процессов, таких как био-катализ, термолиз, фотокаталитическое расщепление воды, термохимические циклы и электролиз.

Одним из перспективных способов получения водорода из метанола является каталитический риформинг. В качестве сырья процесса риформинга можно использовать метанолсодержащие сточные воды, с концентрацией спирта не менее 5%.

Целью представленной выпускной квалификационной работы является разработка технологии получения водорода методом жидкофазного риформинга метанолсодержащих сточных вод.

В связи с поставленной целью в работе решаются следующие задачи:

1. Рассмотреть существующие и перспективные способы получения водорода;

2. Изучить процесс каталитического жидкофазного риформинга метанола, а именно основные и побочные реакции процесса, кинетику и используемые катализаторы;

3. Рассмотреть требования к качеству готового продукта, а также предложить метанолсодержащее сырье для процесса жидкофазного риформинга;

4. Привести описание технологической схемы процесса и методы аналитического контроля стадии синтеза;

5. Произвести расчеты стадии жидкофазного риформинга метанолсодержащих сточных вод производства МТБЭ, а именно материальный и энергетические балансы.

6. Выбрать конструкцию реакционного аппарата. Рассчитать основные размеры реактора, а также выполнить прочностной расчет реакционных труб.

1. Теоретическая часть

1.1 Способы получения водорода

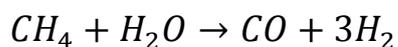
Химическая промышленность, производящая аммиак, метанол и переработанную нефть, потребляет около 66% от годового объема производства водорода, который оценивается в 35 млн тонн. Остальное используется в других производственных процессах. Водород считается идеальным топливом, так как он не выделяет парниковых газов при сжигании. Эта особенность становится еще более привлекательной при использовании топливных элементов. Эти устройства преобразуют химическую энергию, накапливаемую в связи Н-Н, в электрическую энергию с помощью процесса, не зависящего от цикла Карно. Это означает, что энергоэффективность в два-три раза выше, чем у двигателя внутреннего сгорания. Эти аргументы не оставляют сомнений в важности той роли, которую водород будет играть в энергетических системах развитых стран в среднесрочной и долгосрочной перспективе. Крупномасштабное производство водорода не только уменьшит зависимость от нефти, но и уменьшит загрязнение окружающей среды, когда топливные элементы будут использоваться как для мобильного, так и для стационарного применения.

1.1.1 Получение водорода паровым риформингом метана

Хотя водород можно получить путем риформинга природного газа, нефти, тяжелого мазута или угля, более высокое атомное отношение водород/углерод в метане по сравнению с другими молекулами позволяет предположить, что природный газ, содержащий большое количество метана в своем составе, является лучшим углеводородным сырьем.

Паровой риформинг метана - это процесс, используемый для производства водорода в течение нескольких десятилетий. В настоящее время этот процесс используется для промышленного производства

водорода, так как он является наиболее экономичной технологией. Процессу соответствует следующая химическая реакция:



Природный газ реагирует с паром на никелевом катализаторе при температуре 1200 °К и общем давлении 20-30 атмосфер. Учитывая, что природный газ содержит сернистые примеси, во избежание деградации катализатора необходима предварительная очистка. Чистый поток метана затем поступает в реактор, загруженный никелевым катализатором. Образующийся газ отличается высоким содержанием водорода, но содержит часть окиси углерода, которая, в свою очередь, преобразуется во втором или третьем реакторе для получения дополнительного водорода в результате реакции с водяным паром. Получаемый газ в основном состоит из водорода, но содержит также двуокись углерода и небольшое количество неконвертированного метана, а также следы окиси углерода (обычно 1% по объему). Действующие установки производства водорода включают установки компрессии/абсорбции/десорбции, позволяющие получать водород высокой чистоты (99.999% по объему).

Поскольку природный газ содержит небольшую долю других углеводородов, таких как этан, пропан и бутан, которые легко разлагаются для образования углеродных остатков в процессе риформинга метана (метан является основным компонентом), то для преобразования части углеводородов, присутствующих в природном газе, в смесь CO/H₂ необходима предварительная стадия риформинга (дореформинга). Этот процесс проводится перед установкой риформинга и позволяет работать с разнообразным сырьем, обеспечивая постоянную подачу сырья. Предварительный риформинг оказывает большое влияние на состав газа, подаваемого на установку парового риформинга. Таким образом, при конверсии фракции метана полностью удаляются длинноцепочечные

углеводороды. Учитывая, что эти длинноцепочечные углеводороды имеют тенденцию к образованию углерода, данный процесс предварительного реформирования сводит к минимуму образование кокса при реформировании метана. Это приводит к увеличению срока службы используемых каталитических систем.

Пар, используемый в реакции парового риформинга, может быть заменен углекислым газом, кислородом или их смесью. Также возможно использовать метанол для промышленного производства водорода вместо метана. В этом процессе метанол вступает в реакцию с паром над катализатором для получения H_2 . Это эндотермическая реакция, поэтому необходимое тепло образуется при сжигании хвостового газа вместе с небольшой фракцией метанола. Поток водорода, как и в случае метанового риформинга, очищается в абсорбционной установке.

1.1.2 Электролиз воды

Когда объемы водорода, необходимые для конкретного применения, невелики, его можно получить электролизом воды. Электролитическая реакция происходит в щелочной среде, так как это повышает электропроводность. Водород, образующийся на катоде, необходимо очистить, так как он содержит примеси в виде кислорода и определенное количество влаги. Поток водорода высушивается над абсорбентом, а примеси кислорода удаляются с помощью преобразователя Deoxo. В процессе электролиза также вырабатывается кислород на аноде. Объем получаемого водорода в два раза меньше, чем у водорода, что определяется молекулярным составом воды. Большинство электролизеров имеют резервуарный тип с параллельными электродами. Тепло, выделяемое во время процесса, удаляется путем рециркуляции воды вокруг ячеек. Стоит отметить тот факт, что вырабатываемый водород требует около 4,9-5,6 кВт/ч за m^3 , что делает его по меньшей мере вдвое дороже водорода, получаемого при риформинге природного газа.

Учитывая, что обычные электролизеры вырабатывают H_2 по высокой стоимости, были разработаны и другие электролитические процессы. Одним из них является электролиз паровой фазы. Обратный потенциал ячейки уменьшается с повышением температуры. Так как стоимость электричества, необходимого для электролиза для получения H_2 из H_2O пропорциональна электродвижущей силе ячейки, стоимость уменьшается с температурой. Ячейка охлаждается за счет того, что процесс является эндотермическим и поддерживается при постоянной температуре путем подачи внешнего тепла. Таким образом, при $1500\text{ }^\circ\text{K}$ количество тепловой энергии, используемой для термохимического разложения, составляет 50% от общего количества. В этих условиях себестоимость производства на 50% ниже, чем в обычном процессе. Другой экономичной альтернативой для производства H_2 являются новые типы электрокатализаторов, способных работать при более низких напряжениях, тем самым снижая себестоимость.

1.1.3 Использование возобновляемых источников сырья

Водород может быть получен из возобновляемого источника, такого как целлюлозная биомасса. Целлюлозу можно превратить в H_2 с помощью различных термохимических процессов, таких как сжигание, сжижение, пиролиз и газификация. Лигно-целлюлозный материал частично окисляется при температуре более $1000\text{ }^\circ\text{K}$, образуя газообразную фракцию вместе с углеродным остатком, который впоследствии восстанавливается и образует H_2 , CO , CO_2 и CH_4 . При газификации биомассы в присутствии O_2 образуется газовый поток, богатый водородом, который на выходе из газификатора реформируется с помощью водяного пара для получения дополнительного водорода. Основным недостатком газификации биомассы является образование смолы. Тяжелые остатки полимеризуются и образуют более сложные структуры, которые не подходят для производства водорода путем парового риформинга. Образование смолы может быть сведено к минимуму за счет соответствующей конструкции газификатора, включающего каталитические добавки, а также за счет контроля эксплуатационных

параметров. Катализаторы снижают содержание смолы, но особенно эффективны для улучшения качества и повышения конверсии полученной газовой фракции. Другой проблемой, присущей газификации биомассы, является образование золы, которая может привести к образованию твердых частиц, закупорке и дезактивации. Эти проблемы могут быть минимизированы путем извлечения и фракционирования.

В других возобновляемых процессах для производства водорода используется тепловая энергия. Эти процессы не являются каталитическими и включают в себя термическую диссоциацию воды, использующей тепло от высокотемпературного источника энергии, такого как ядерные реакторы и солнечные печи. Тепло может быть использовано для производства ряда химических реакций, в результате которых при температуре свыше $950\text{ }^{\circ}\text{K}$ образуется чистая продукция H_2 и O_2 . Один из таких процессов основан на разложении сульфата металла. Первым этапом этого процесса является термическое разложение сульфата при температурах, близких к $1100\text{ }^{\circ}\text{K}$, в результате которого образуется оксид металла и газы (SO_2 и O_2). На второй стадии оксид металла окисляется паром и SO_2 , в результате чего снова образуется сульфат и выделяется водород. Большим преимуществом этого процесса является то, что он не производит выбросов CO_2 и является высокоэффективным (85%), однако в промышленном масштабе он еще не реализован.

Одним из чрезвычайно привлекательных способов получения водорода является диссоциация воды на полупроводниковой подложке при использовании солнечного света. Эффективность этого процесса в основном определяется фотофизическими свойствами и морфологией используемого полупроводникового материала. В современном состоянии этой технологии коммерческое применение получения водорода с помощью энергии фотонов видимого спектра требует значительного развития науки и техники, вовлеченных в процесс получения активных и стабильных фотокатализаторов в реакции диссоциации. Остаются нерешенными такие

вопросы, как передача заряда между полупроводником и сокатализатором и его зависимость от структурных и электронных факторов на границе раздела. Эти области представляют прекрасные возможности для улучшения фотокатализаторов, используемых в фотохимической диссоциации воды. Инновационные процессы контроля морфологии катализатора в нанометрическом масштабе представляют собой еще одно направление исследований, которое позволит модулировать морфологию и реакционную способность фотокатализатора.

Способ производства водорода продиктован экономичностью процесса, потребностями рынка и экологическими нормами. Водород позволяет использовать широкий спектр исходных веществ, таких как ископаемые виды топлива, атомную энергию и все чаще возобновляемые источники энергии (ветер, солнце, биомасса). При использовании всех этих альтернатив стоимость водорода как экологически чистого энергоносителя будет более стабильной, чем стоимость любого другого источника энергии [1].

2.1 Получение водорода из метилового спирта

Как утверждает Международное энергетическое агентство, сегодня мировая экономика все еще зависит от эксплуатации ископаемых видов топлива, таких как нефть, уголь, природный газ и др. Следовательно, рост загрязнения окружающей среды в результате выбросов CO₂ и других опасных газов, образующихся при сжигании ископаемого топлива, побуждает как промышленность, так и научные круги к исследованиям новых и "зеленых" технологий, а также к разработке возобновляемых источников сырья. Водород в настоящее время рассматривается в качестве экологически чистого источника энергии, играющего важную роль в нефтеперерабатывающей, химической и электронной промышленности. Однако водород обладает некоторыми недостатками с точки зрения

трудностей его хранения и транспортировки, что негативно сказывается на его более широком использовании. Следовательно, производство водорода из легко транспортируемого жидкого источника может представлять собой приемлемый вариант. Метанол считается отличным кандидатом в качестве носителя водорода, обладающего низкой токсичностью и простотой в обращении. Ниже приводятся различные промышленные процессы с использованием метанола для производства водорода [2].

Существует несколько способов получения водорода из метанола. На рис. 1 представлены основные реакции получения водорода из метанола.

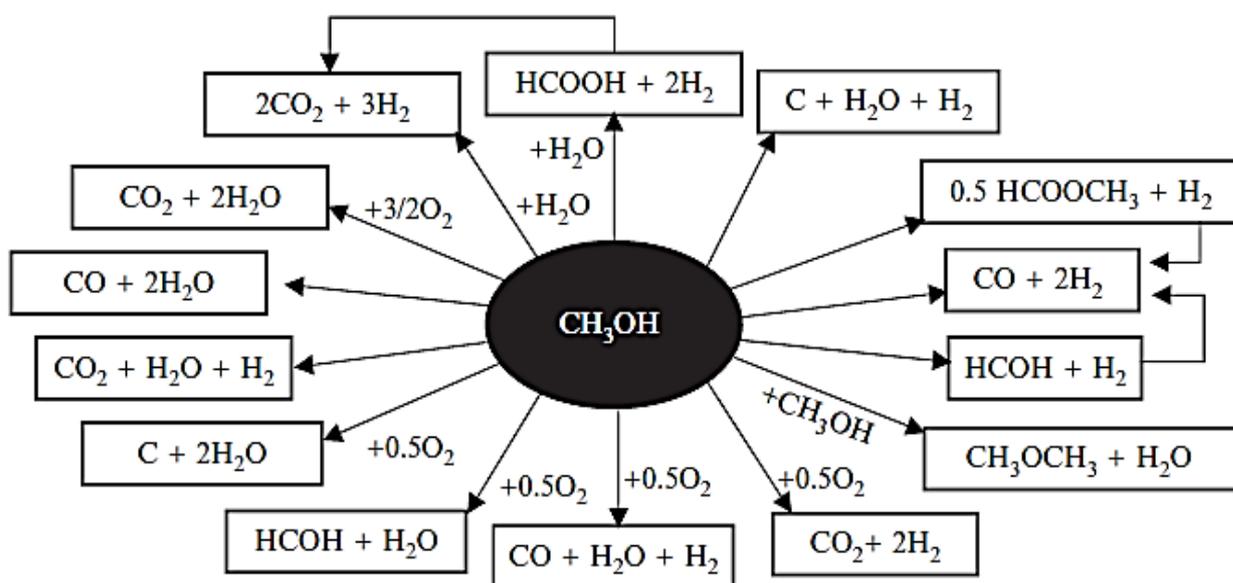


Рисунок 1 – Реакции получения водорода из метанола

Электролиз раствора метанола с водой - это еще один процесс получения водорода с помощью электролитической ячейки. Обычно процесс электролиза воды представляет собой наилучший способ быстрого получения водорода высокого качества. Как следствие, также при использовании раствора метанол-вода водород можно легко получить с чистотой от 95% до 97%, хотя теоретическое напряжение системы значительно ниже (0,03 В), чем при электролизе воды (1,23 В) [3]. При

электролизе раствора метанола в воде водород образуется путем подачи постоянного тока на электролитическую ячейку. На анодной стороне метанол и вода реагируют, образуя CO_2 , протоны и электроны. Протоны мигрируют через полимерную мембрану от анода к катоду электролитической ячейки, в то время как электроны мигрируют к катоду через внешнюю цепь, содержащую источник питания постоянного тока.

Наиболее исследованным процессом получения водорода из метанола является паровой риформинг метанола. В качестве катализаторов процесса применяются системы на основе меди, которые активны при температурах 240-260 °C [4].

Тем не менее, катализаторы на основе меди обладают низкой стабильностью и пирофорным характером и, кроме того, отвечают за значительное выделение окиси углерода. Деактивация катализатора, как правило, происходит вследствие спекания, осаждения кокса, отравления катализатора (хлоридами, серой). Предотвращение образования кокса может быть осуществлено с использованием избытка водяного пара и, как правило, наилучшие результаты достигаются при мольном соотношении водяной пар/метанол 1,5:1.

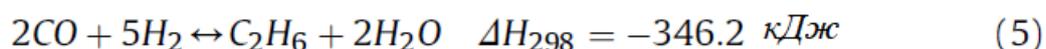
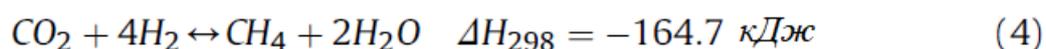
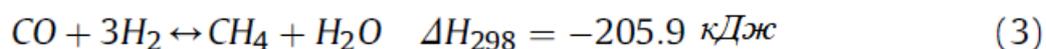
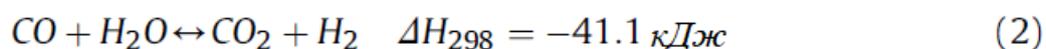
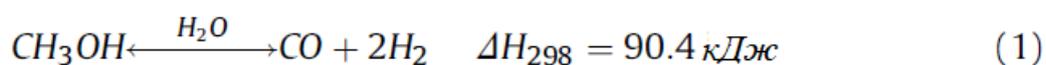
Кроме катализаторов на основе меди для реакции парового риформинга использовались и другие катализаторы, в частности, на основе палладия, который по сравнению с никелем, платиной, рутением, поддерживаемым на ZnO , демонстрировал более низкое образование CO и более высокую конверсию [5]. Кроме того, использование биметаллических катализаторов представляется интересным выбором для повышения как активности, так и селективности. Среди прочего, наилучшая активность была достигнута при использовании биметаллических катализаторов Pd/Zn и Pd/Ga , а лучшая селективность при использовании Pd/Cd

Кислородсодержащие углеводороды, в т.ч. метанол, могут быть преобразованы в водород путем жидкофазного риформинга. Цель данного процесса – минимизировать сброс органических сточных вод. Органические

воды, получаемые на предприятиях химической промышленности, представляют собой сложную смесь насыщенных кислородом углеводородов, трудно поддающуюся переработке. Соответственно, жидкофазный риформинг является многообещающим способ производства водорода, потому что он является энергетически эффективным. Эффективность особенно очевидна, когда в качестве сырья процесса используются кислородсодержащие органические стоки. Кроме того, низкие температуры термодинамически облегчают производство водорода с низким содержанием углекислого газа.

2.1.1 Физико-химические основы процесса жидкофазного риформинга метанола

При риформинге метанола водород образуется путем расщепления связей С-Н и/или О-Н (реакции (1) и (2)). Кроме того, возможно образование метана и этана в результате гидрирования оксидов углерода после расщепления связи С-О (уравнения (3)-(5)). Соответственно, подходящий катализатор для производства водорода должен стимулировать реакции, указанные в соотношениях (1) и (2), и ингибировать реакции (3) и (5). Указанные реакции представлены на рис. 2 [6].

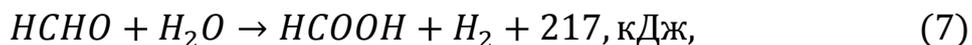
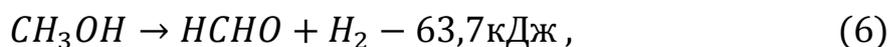


Рисунок–2 Основные и побочные реакции процесса

Условия осуществления процесса жидкофазного при низких температурах (200-250 °С) и умеренных давлениях (1.5 - 5.0 МПа) позволяют избежать затрат энергии на процесс испарения в паровом риформинге. Соответственно, жидкофазный является перспективным способом получения водорода, так как является энергетически эффективным процессом.

В литературе можно найти несколько различных кинетических моделей процесса риформинга метанола; одни простые и эмпирические, другие основаны на механистических предположениях. В настоящее время при риформинге метанола рассматриваются четыре различных реакционных процесса, таких как: разложение метанола, частичное окисление метанола, паровой риформинг метанола и окислительный риформинг метанола [7]. Последовательность реакции, которая приводит к формированию H_2 , является предметом различных предложений и дискуссий.

Основную реакцию риформинга можно разделить на три основные стадии простых реакции:



Из них реакция (6), первая стадия дегидрирования метанола, является наиболее сложной, так как требует подачи некоторого количества тепла. Следующие этапы дегидрирования формальдегида и муравьиной кислоты в реакциях (7) и (8) намного быстрее. [8]

Использование эмпирических уравнений для расчета скорости риформинга является общей методикой, описанной в литературе [9, 10]. Уравнение скорости процесса можно представить следующим образом:

$$-r_{MR} = k_{MR} P_{CH_3OH}^a P_{H_2O}^b P_{H_2}^c P_{CO_2}^d$$

где k_{MR} - кинетическая постоянная реакции:

$$k_{MR} = k_0 e^{-E_a/RT}$$

E_a - энергия активации;

k_0 - предэкспоненциальный фактор;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура.

a , b , c и d - порядки реакции метанола, воды, водорода и двуокиси углерода соответственно.

Существует несколько механистических выражений, описывающих кинетику.

В кинетическом уравнении Лангмура-Хиншельда, предложенном Тессером и др. [8] влияние парциального давления H_2 и H_2O на уравнение модели включено в число факторов, оказывающих отрицательное влияние. Этот ингибирующий эффект учитывает конкурентоспособную адсорбцию реактивов, воды и метанола, а также выделяемого водорода на активной поверхности. Уравнение скорости процесса:

$$-r_{MR} = \frac{k_{MR} \cdot K_{CH_3OH} \cdot p_{CH_3OH}}{1 + K_{CH_3OH} \cdot p_{CH_3OH} + K_{H_2O} \cdot p_{H_2O} + K_{H_2} \cdot p_{H_2}}$$

где K_{CH_3OH} , K_{H_2O} , K_{H_2} – константы равновесия адсорбции метанола, воды и водорода соответственно;

p_{CH_3OH} , p_{H_2O} , p_{H_2} - это парциальные давления метанола, воды и водорода соответственно.

Еще одна кинетическая модель учитывает наличие на поверхности катализатора двух активных центров (для водорода и кислородсодержащих компонентов) [11]:

$$-r_{MR} = \frac{\frac{k_{MR} \cdot K_{CH_3OH} \cdot p_{CH_3OH}}{p_{H_2}^{1/2}} \left(1 - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO_2}}{K_{SR} \cdot p_{H_2O} \cdot p_{CH_3OH}}\right)}{\left(1 + \frac{K_{C_2H_5OH} \cdot p_{C_2H_5OH}}{p_{H_2}^{1/2}} + \frac{K_{OH} \cdot p_{H_2O}}{p_{H_2}^{1/2}} + K_{HCOO} \cdot p_{H_2}^{1/2} \cdot p_{CO_2}\right) \left(1 + \sqrt{K_H p_{H_2}}\right)}$$

Катализаторы играют одну из самых важных ролей в процессе риформинга. Температура процесса, селективность по водороду и количество углекислого газа - некоторые из выделенных особенностей производства водорода путем риформинга метанола. В идеале катализатор для получения максимального количества водорода должен быть высокоактивным, селективный, препятствовать образованию монооксида углерода и, наконец, обеспечивать длительную бесперебойную работу.

Жидкофазный риформинг обычно катализируется платиной и никелем. Платина на алюминиевых носителях позволяет достичь высоких показателей конверсии и селективности по водороду, тогда как катализаторы на основе никеля представляют собой экономически привлекательную альтернативу с более низкой стабильностью и селективностью. Для повышения выхода водорода и стабильности катализаторы Ni могут промотироваться металлами, в том числе Cu, Se и Sn, и поддерживаться на различных оксидах металлов и углеродистых материалах.

Согласно новейшим исследованиям применяются катализаторы на основе никеля и биметаллических комбинациях никеля и меди или церия, нанесенных на пористый карбид кремния и оксиды металлов Pt/ γ -Al₂O₃. [6]

Для получения водорода из метанола при низкой температуре (<100 °C) исследователи недавно изобрели ряд высокоактивных и селективных комплексных катализаторов для каталитической реакции метанол-водного риформинга при низкой температуре (<100 °C) и получения высококачественного H₂ со следами или даже отсутствием окиси углерода. При использовании этого метода в реакционную систему обычно добавляли щелочные реагенты в качестве расходных добавок для достижения высокой

активности катализаторов. Однако кислый газ CO_2 , образующийся в процессе риформинга, способен нейтрализовать щелочной раствор [12].

В работе [13] предложен способ получения водорода из метанола при низких температурах (около $20\text{ }^\circ\text{C}$). Для того чтобы процесс риформинга происходил при более низких температурах, фермент (оксидаза) использовался для частичного окисления метанола до формальдегида с помощью кислорода, а затем формальдегид реформировался водой для получения водорода и CO_2 с помощью комплексов рутения.

Катализаторы с большой площадью поверхности, такие как катализаторы на γ -алюминиевом носителе, демонстрируют превосходные эксплуатационные характеристики по сравнению с катализаторами с меньшей площадью поверхности.

Добавление Cu или Ce к катализаторам на основе Ni повышает их активность. Медь улучшает селективность по водороду, в то время как церий дополнительно повышает выход углерода и водорода. Цериевый никель на γ -галюминии оказался подходящим катализатором для жидкофазного риформинга метанола с целью получения водорода.

Сравнение показателей процесса с использованием различных катализаторов представлено в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние катализаторов на выход (% мол.) продуктов процесса

Катализатор	CO_2	H_2	CH_4	C_2H_6
13Ni 1.3Cu/ γ - Al_2O_3	1,15	8,3	3,2	0,2
10Ni 5Ce/ β -SiC	1,0	3,4	0,7	0
11.8Ni/ α - Al_2O_3	-	0,8	0,3	-
8Pt/ γ - Al_2O_3	1,2	4	0,1	-

2.1.2 Характеристика сырья и продуктов процесса

Согласно источнику [6] жидкофазный риформинг эффективен при применении в качестве сырья процесса стоки кислородсодержащих органических компонентов, в т.ч. метанол.

В качестве сырья процесса жидкофазного риформинга в представленной работе предлагаем использование метанольной воды, с концентрацией метанола не более 5%, со стадии отмывки отработанной углеводородной фракции производства МТБЭ ООО «Тольяттикаучук». Технологией предусматривается отгонка метанола из воды в ректификационной колонне, в результате которой пары метанола возвращаются в процесс. А вода с содержанием метанола не более 0,15% сбрасывается в канализацию [14].

Таким образом, процесс жидкофазного риформинга позволит утилизировать метанолсодержащие отходы смежных производств, в частности, производства МТБЭ при этом получить ценное сырье в виде водорода.

Характеристики метанола, используемого на установке синтеза МТБЭ ООО «Тольяттикаучук», должны соответствовать требованиям ГОСТ 2222-95. Свойства метанола представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Требования к качеству метанола [15]

Показатель	Значение
Внешний вид	Прозрачная жидкость, не имеющая цвета и взвесей
Плотность, г/мл	0,791-0,792
Растворимость в воде	Хорошо растворим, не образуем расслоения и помутнений
Температура кипения	65°C
Содержание воды, % не более	0,05
Содержание кислот, % не более	0,0015
Содержание альдегидов, кетоном, % не более	0,003
Содержание железа, % не более	0,00001
Содержание аммиака, % не более	0,00001
Содержание хлора, % не более	0,001
Содержание этанола, % не более	0,01
Цветность, ед. Хазена	5

Метанол горюч. Пары тяжелее воздуха, распространяются по земле и образуют с воздухом взрывоопасные смеси. В случае пожара могут образоваться: окись углерода (CO), диоксид углерода (CO₂).

Смертельная доза метанола при приеме внутрь равна 30 г, но тяжелое отравление, сопровождающееся слепотой, может быть вызвано 5-10 г. Действие паров его выражается в раздражении слизистых оболочек глаз и более высокой подверженности заболеваниям верхних дыхательных путей, головных болях, звоне в ушах, дрожании, невритах, расстройствах зрения. Метанол может проникать в организм через не поврежденную кожу.

Предельно допустимая концентрация метанола в воздухе рабочей зоны равна 5 мг/м³ (3 класс опасности). В производствах, где применяется метанол, должен осуществляться систематический контроль состоянием воздушной среды. [16, 17]

В зависимости от назначения технический водород выпускается в сжатом и несжатом виде двух марок:

А - используется в электронной, фармацевтической, химической промышленности, в порошковой металлургии: для осаждения тугоплавких соединений из окислов металлов; при спекании изделий из порошковых материалов, содержащих хром и нержавеющие стали;

Б - используется в электронной, химической, цветной металлургии, фармацевтической промышленности, промышленности средств связи и в энергетике.

Технический водород по физико-химическим показателям должен соответствовать нормам, указанным в таблице 3.

Таблица 3 – Требования к качеству водорода разных марок [18]

Показатель	Марка	
	А	Б
Содержание водорода, % об. не менее	99,99	99,95
Суммарное содержание кислорода и азота, не более % об.	0,01	0,05

Продолжение таблицы 3

Содержание водяного пара, г/м ³ не более		
а) в трубопроводах	0,5	0,5
б) в баллонах	0,2	0,2

Водород - бесцветный горючий газ без запаха. При высоких концентрациях в помещении вызывает удушье. В жидком состоянии опасен обморожением. Способен образовывать взрывоопасные смеси с кислородом или воздухом при объемной доле водорода, приведенной к нормальным условиям, от 4 до 75 процентов. Указанные концентрации могут возникать при производстве, хранении, транспортировке и использовании водорода в случаях пролива сжиженного водорода, выброса газообразного водорода в атмосферу, его выброса или утечки в производственное помещение, испарения накопившегося внутри устройств отвердевшего кислорода [19].

Вывод: в данном разделе были рассмотрены существующие и перспективные способы получения водорода, изучен процесс каталитического жидкофазного риформинга метанола, а именно основные и побочные реакции процесса, используемые катализаторы. Основываясь на этих данных предложен способ получения водорода из метанола - каталитический риформинг. В качестве сырья процесса риформинга можно использовать метанолсодержащие сточные воды, с концентрацией спирта не менее 5%.

2 Технологическая часть

2.1 Описание технологической схемы жидкофазного риформинга метанола

Технологическая схема процесса жидкофазного риформинга метанола представлена на рисунке 3.

Метанол из сборника 1 смешивается с водой из емкости 2 до концентрации метанола, равной 5 % мас. После чего полученный раствор насосом 3 направляется в реактор 4.

Реактор 4 представляет собой трубчатую конструкцию, заполненную катализатором. Режим работы реактора периодический. Восстановление катализатора осуществляется за счет продувки его азот-водородной смесью.

Риформинг метанола протекает при температуре 230 °С и давлении 3,2 МПа. Продукты риформинга направляются в холодильник 5, после чего разделяются в сепараторе 6 на газообразные и жидкие продукты [6].

2.2 Аналитический контроль процесса

Одной из наиболее важных и ответственных стадий технологической разработки процесса синтеза является создание адекватного аналитического контроля процесса и получаемого продукта.

Требования к постадийному аналитическому контролю весьма специфичны. Методы постадийного контроля должны отвечать определенным требованиям. Они должны быть быстрыми, иначе по результатам анализа невозможно будет оперативно влиять на течение технологического процесса, достаточно простыми для того, чтобы их смогли самостоятельно выполнить сменные лаборанты. Особенно важны автоматизированные методы контроля.

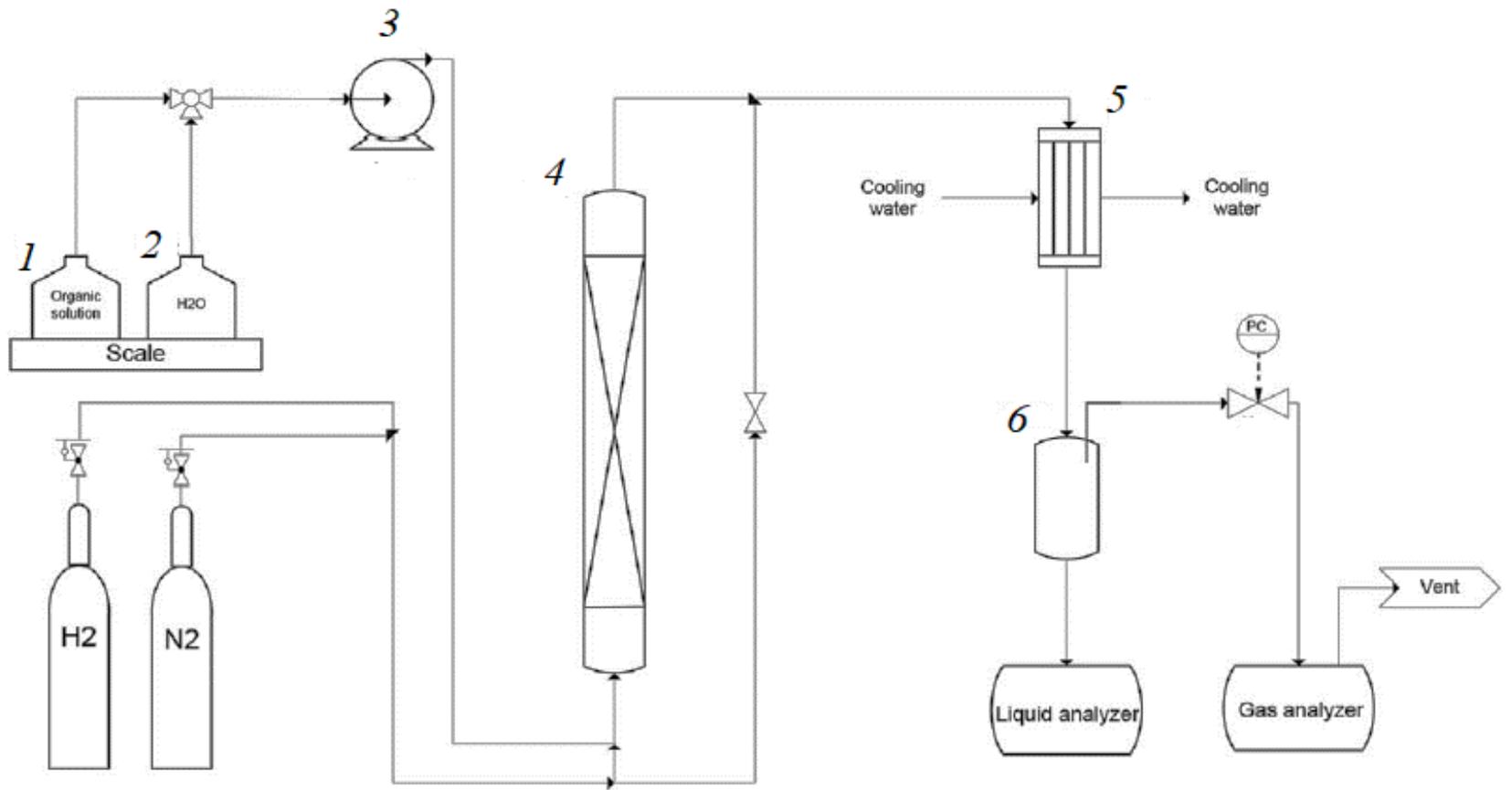


Рисунок 3 – Технологическая схема производства водорода

При разработке технологического процесса стремятся использовать стандартные, хорошо отработанные методы анализа с целью сокращения времени разработки.

Для анализа исходного сырьевого потока и продуктов риформинга можно использовать метод газовой хроматографии.

Анализ газообразных и жидких продуктов риформинга метанола с целью получения водорода проводится онлайн и оффлайн, соответственно, с помощью газовой хроматографии (ГХ).

Анализ газообразных продуктов в работе [6] проводится в газовом хроматографе HP5890 Series II, оснащенный TCD (детектором теплопроводности) и FID (детектором ионизации пламени), а также колонкой Carboxen 1000.

Для анализа жидкостей используется ГХ-система 7890А компании Agilent, оснащенная FID и колонкой HP-INNOWax Polyethylene Glycol.

Вывод: предоставлено описание технологической схемы жидкофазного риформинга метанола, предложен способ анализа исходного сырьевого потока и продуктов риформинга – газовая хроматография.

3 Расчетная часть

3.1 Материальный баланс реактора синтеза водорода

Схема материальных потоков реактора риформинга представлена на рисунке 4.

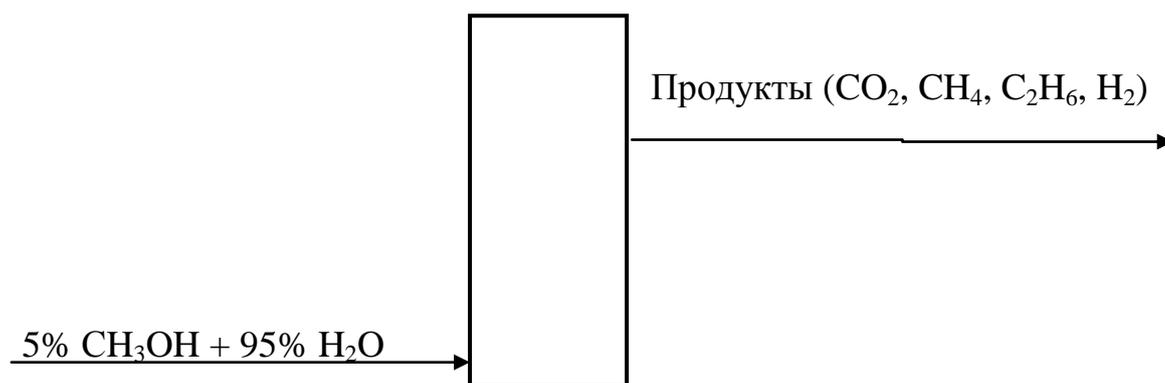


Рисунок 4 – Схема материальных потоков процесса

Производительность установки составляет 30 тыс т/г. Рассчитаем часовую производительность аппарата при режиме работы 335 дней в году:

$$П = \frac{30000}{335 \cdot 24} = 3,731 \text{ Т/ч или } 3731 \text{ кг/ч}$$

Количество метанола, подаваемого в реактор:

$$M_{\text{CH}_3\text{OH}} = \omega_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot П,$$

где $\omega_{\text{CH}_3\text{OH}}$ – массовая доля метанола в водно-спиртовом растворе.

Согласно источнику [6] жидкофазный риформинг осуществляется с участием 5% водного раствора метанола. Тогда:

$$M_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,05 \cdot 3731 = 186,55 \text{ кг/ч}$$

Количественный расход метанола можно рассчитать по формуле:

$$\vartheta_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{M_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\mu_{\text{CH}_3\text{OH}}},$$

где $\mu_{\text{CH}_3\text{OH}} = 32$ г/моль- молярная масса спирта.

$$\vartheta_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{186,55}{32} = 5,83 \text{ кмоль/ч}$$

Аналогично рассчитаем расход воды:

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 0,95 \cdot 3731 = 3544,45 \text{ кг/ч}$$

$$\vartheta_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{3544,45}{18} = 196,91 \text{ кмоль/ч}$$

Статья прихода материального баланса процесса представлена в табл.

4.

Таблица 4– Статья прихода материального баланса

Реагент	ϑ , кмоль/ч	M , кг/ч	ω , % мас.
Метанол	5,83	186,55	5
Вода	196,91	3544,45	95
Итого:	202,74	3731	100

В литературе [6] приводятся данные по мольному выходу по пропущенному метанолу продуктов риформинга при использовании никелевого катализатора:

H_2 – 8,3 % мол.;

CO_2 – 1,15 % мол.;

CH_4 – 3,2 % мол.;

C_2H_6 – 0,2 % мол.

Мольный выход представлен следующей формулой [6]:

$$Y_i = \frac{\vartheta_i}{\vartheta_{\text{СНЗОН}}} \cdot 100\%$$

где ϑ_i – количество образовавшегося компонента, кмоль/ч;

$\vartheta_{\text{СНЗОН}}$ – количество поданного метанола, кмоль/ч.

Следовательно, количество продуктов риформинга можно рассчитать по формуле:

$$\vartheta_i = \frac{Y_i \cdot \vartheta_{\text{СНЗОН}}}{100\%}$$

Тогда:

$$\vartheta_{\text{H}_2} = \frac{8,3 \cdot 5,83}{100\%} = 0,484 \text{ кмоль/ч}$$

$$\vartheta_{\text{CO}_2} = \frac{1,15 \cdot 5,83}{100\%} = 0,067 \text{ кмоль/ч}$$

$$\vartheta_{\text{СН}_4} = \frac{3,2 \cdot 5,83}{100\%} = 0,186 \text{ кмоль/ч}$$

$$\vartheta_{\text{С}_2\text{H}_6} = \frac{0,2 \cdot 5,83}{100\%} = 0,0117 \text{ кмоль/ч}$$

Массовые расходы продуктов риформинга:

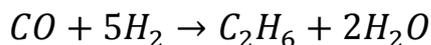
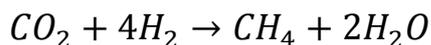
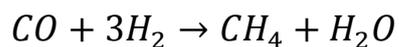
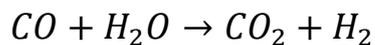
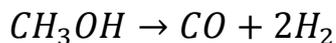
$$M_{\text{H}_2} = 0,484 \cdot 2 = 0,968 \text{ кг/ч}$$

$$M_{\text{CO}_2} = 0,067 \cdot 44 = 2,948 \text{ кг/ч}$$

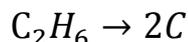
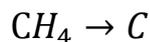
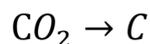
$$M_{\text{СН}_4} = 0,186 \cdot 16 = 2,976 \text{ кг/ч}$$

$$M_{C_2H_6} = 0,0117 \cdot 30 = 0,351 \text{ кг/ч}$$

Основные реакции протекающие в процессе риформинга:



Количество прореагировавшего метанола можно найти из следующего углерод-углеродного соотношения:



Суммарное количество углерода:

$$\vartheta_C = \vartheta_{CO_2} + \vartheta_{CH_4} + 2 \cdot \vartheta_{C_2H_6}$$

$$\vartheta_C = 0,067 + 0,186 + 2 \cdot 0,0117 = 0,2764 \text{ кмоль/ч}$$

Количество вступившего в реакцию метанола найдем из следующего соотношения:



$$\vartheta_{CH_3OH} = \frac{\vartheta_C}{2}$$

$$\vartheta_{CH_3OH \text{ пр}} = \frac{0,2764}{2} = 0,1382 \text{ кмоль/ч}$$

Количество оставшегося метанола составляет:

$$\vartheta_{CH_3OH_{ост}} = \vartheta_{CH_3OH} - \vartheta_{CH_3OH_{пр}}$$
$$\vartheta_{CH_3OH_{ост}} = 5,83 - 0,1382 = 5,6918 \text{ кмоль/ч}$$

Конверсия метанола за один проход:

$$N = \frac{\vartheta_{CH_3OH_{пр}}}{\vartheta_{CH_3OH}} \cdot 100\%$$
$$N = \frac{0,1382}{5,83} \cdot 100\% = 2,4\%$$

Материальный баланс процесса представлен в таблице 5.

Таблица 5 – Материальный баланс

Статья прихода			
Реагент	ϑ , кмоль/ч	M , кг/ч	ω , % мас.
Метанол	5,83	186,55	5
Вода	196,91	3544,45	95
Итого:	202,74	3731	100
Статья расхода			
Продукт	ϑ , кмоль/ч	M , кг/ч	ω , % мас.
Метанол	5,690	182,140	4,882
Вода	196,757	3541,617	94,924
Водород	0,484	0,968	0,026
Диоксид углерода	0,067	2,948	0,079
Метан	0,186	2,976	0,080
Этан	0,012	0,351	0,009
Итого:	203,195	3731	100,000

Объем образующегося водорода:

$$V_{H_2} = 0,484 \cdot 22,4 = 10,84 \text{ м}^3$$

3.2 Энергетический баланс реактора синтеза водорода

Основное уравнение теплового баланса представлено следующим выражением:

$$Q_{\text{прих}} = Q_{\text{расх}},$$

где $Q_{\text{прих}}$ - теплота, приходящая в реактор;

$Q_{\text{расх}}$ – теплота, покидающая реактор [20].

В рассматриваемом процессе приход теплоты обеспечивается физическим теплом сырья и подводом теплоты теплоносителем, движущемся в межтрубном пространстве реактора.

Расход теплоты обусловлен физическим теплом продуктов реакции, эндотермичностью реакции, потерями теплоты за счет теплообмена с окружающей средой.

Таким образом, уравнение теплового баланса для рассматриваемого процесса выглядит следующим образом:

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

где Q_1 – тепло, поступающее в реактор вместе с компонентами сырья;

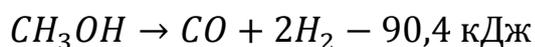
Q_2 – тепло, подводимое в зону реактора с помощью теплоносителя (перегретого водяного пара);

Q_3 – тепло, поглощаемое в результате протекания химической реакции;

Q_4 – тепло, уходящее вместе с продуктами процесса;

Q_5 – теплопотери.

Тепловой эффект химической реакции рассчитывается по уравнению:



Реакция эндотермическая, удельный тепловой эффект которой равен:

$$\vartheta = -90,4 \text{ кДж/моль}$$

Тогда:

$$Q_3 = 90,4 \cdot 0,1382 \cdot 1000 = 12493,28 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} = 3470,1 \text{ Вт}$$

Тепло, поступающее в реактор вместе с компонентами сырья:

$$Q_1 = Q_{\text{CH}_3\text{OH}} + Q_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$Q_1 = (c \cdot t \cdot \vartheta)_{\text{CH}_3\text{OH}} + (c \cdot t \cdot \vartheta)_{\text{H}_2\text{O}}$$

где c – удельная теплоемкость вещества, Дж/моль·град;

t – температура сырья, °С;

ϑ – расход вещества, кмоль/ч.

Теплоемкости компонентов сырья при температуре 230°С:

$$c_{\text{CH}_3\text{OH}} = a + bT + cT^2,$$

где a , b , c – коэффициенты [21].

$$\begin{aligned} c_{\text{CH}_3\text{OH}} &= 15,28 + 105,2 \cdot 10^{-3} \cdot 503 - 31,04 \cdot 10^{-6} \cdot 503^2 \\ &= 60,34 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град} \end{aligned}$$

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = 84,25 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}} [22]$$

Тепло от сырья:

$$\begin{aligned} Q_1 &= (60,34 \cdot 230 \cdot 5,83)_{\text{CH}_3\text{OH}} + (84,25 \cdot 230 \cdot 196,91)_{\text{H}_2\text{O}} = 3896533 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} \\ &= 1082370 \text{ Вт} \end{aligned}$$

Тепло с продуктами:

$$Q_4 = (c \cdot t \cdot \vartheta)_{CH_3OH} + (c \cdot t \cdot \vartheta)_{H_2O} + (c \cdot t \cdot \vartheta)_{H_2} + (c \cdot t \cdot \vartheta)_{CO_2} \\ + (c \cdot t \cdot \vartheta)_{CH_4} + (c \cdot t \cdot \vartheta)_{C_2H_6}$$

Удельные теплоемкости продуктов при температуре 230 °С:

$$c_{H_2/CO_2} = a + bT + c/T^2$$

$$c_{H_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot 503 + 0,502 \cdot 10^5 / 503^2 = 29,11 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

$$c_{CO_2} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} \cdot 503 - 8,53 \cdot 10^5 / 503^2 = 45,32 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

$$c_{CH_4/C_2H_6} = a + bT + cT^2 + dT^3$$

$$c_{CH_4} = 17,45 + 60,46 \cdot 10^{-3} \cdot 503 - 1,117 \cdot 10^{-6} \cdot 503^2 - 7,2 \cdot 10^{-9} \cdot 503^3 \\ = 46,66 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

$$c_{C_2H_6} = 4,194 + 182,6 \cdot 10^{-3} \cdot 503 - 74,86 \cdot 10^{-6} \cdot 503^2 + 10,8 \cdot 10^{-9} \cdot 503^3 \\ = 78,47 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

Тогда:

$$Q_4 = (60,34 \cdot 230 \cdot 5,690)_{CH_3OH} + (84,25 \cdot 230 \cdot 196,757)_{H_2O} \\ + (29,11 \cdot 230 \cdot 0,484)_{H_2} + (45,32 \cdot 230 \cdot 0,067)_{CO_2} \\ + (46,66 \cdot 230 \cdot 0,186)_{CH_4} + (78,47 \cdot 230 \cdot 0,012)_{C_2H_6} \\ = 3897774,75 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} = 1082715,2 \text{ Вт}$$

Потери тепла (3%):

$$Q_5 = \frac{(Q_3 + Q_4) \cdot 3\%}{97\%} \\ Q_5 = \frac{(12493,28 + 3897774,75) \cdot 3\%}{97\%} = 120936,1 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} = 33593,3 \text{ Вт}$$

Требуемое количество теплоты от теплоносителя:

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

$$Q_2 = 12493,28 + 3897774,75 + 120936,1 - 3896533 = 134671,13 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$$
$$= 37408,6 \text{ Вт}$$

В качестве теплоносителя в реакторе используется перегретый водяной пар. Примем, что исходная температура теплоносителя составляет 300 °С, конечная – 250 °С.

Количество водяного пара на нагрев реакционной смеси до заданной температуры:

$$v_{\text{в.п.}} = \frac{Q_2}{c_{\text{в.п.}}(t_{\text{н}} - t_{\text{к}})}$$
$$v_{\text{в.п.}} = \frac{134671,13}{36,46 \cdot (300 - 250)} = 73,87 \text{ кмоль/ч}$$
$$M_{\text{в.п.}} = 73,87 \cdot 18 = 1329,66 \text{ кг/ч}$$

Энергетический баланс реактора представлен в таблице 6.

Таблица 6 – Энергетический баланс

Приход	Вт	Расход	Вт
Q ₁	1082370	Q ₃	3470,1
Q ₂	37408,6	Q ₄	1082715,2
		Q ₅	33593,3
Итого:	1119778,6	Итого:	1119778,6

3.3 Выбор и расчет реактора синтеза водорода

В качестве конструкции реактора жидкофазного риформинга предпочтителен выбор трубчатого реактора. Это связано с тем, что в цилиндрических реакторах, заполненных катализатором, часть катализатора, находящаяся у внутренних стенок аппарата, будет участвовать в реакции в значительной степени меньше, чем в центре реактора. Это может привести к снижению степени конверсии, потери активности катализатора, перегреву участков каталитического слоя и т.д.

Таким образом оптимальной конструкцией аппарата для риформинга метанола является трубчатая вертикальная конструкция.

Катализатор процесса загружен в реакционные трубки реактора. Реакционная масса подается в реактор снизу, проходят каталитический слой и покидают аппарат в верхней его части. Такая организация процесса связана с образованием газов в реакционной смеси.

3.3.1 Определение основных размеров реактора

Для расчета трубчатого реактора жидкофазного риформинга метанола используются исходные данные, представленные в таблице 7.

Таблица 7 – Исходные данные

Показатель	Обозначение	Значение
Плотность метанольной воды	$\rho_{м.в.}$	989 кг/м ³
Объемная скорость подачи сырья	ϑ	2 ч ⁻¹
Насыпная плотность катализатора	$\rho_{насып}$	600 кг/м ³

Суммарный поток реакционной смеси при возврате жидкой фазы в реактор для достижения требуемой степени конверсии:

$$M_{см} = M_{сырья} + M_{возв},$$

где $M_{сырья}$ – масса исходной метанольной воды, кг/ч;

$M_{\text{возв}}$ – возврат жидкой фазы в реактор, кг/ч.

$$M_{\text{см}} = 3731 + (182,14 + 3541,617) = 7454,757 \text{ кг/ч}$$

Объемный расход смеси в реактор:

$$V_{\text{см}} = \frac{M_{\text{см}}}{\rho_{\text{м.в.}}}$$
$$V_{\text{см}} = \frac{7454,757}{989} = 7,53 \text{ м}^3$$

Объем катализатора $13\text{Ni}1.3\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ можно определить в зависимости от объемной скорости подачи сырья:

$$V_{\text{Ni cat}} = \frac{V_{\text{см}}}{\vartheta}$$
$$V_{\text{Ni cat}} = \frac{7,53}{2} = 3,77 \text{ м}^3$$

Число труб в реакторе синтеза водорода может быть рассчитано по формуле:

$$N_{\text{тр}} = \frac{V_{\text{Ni cat}}}{0,758 \cdot l_{\text{тр}} \cdot d_{\text{тр}}^2},$$

где $l_{\text{тр}}$ – длина загруженной катализатором трубы, м;

$d_{\text{тр}}$ – диаметр трубы, м.

Число труб в ряду по центру реактора составляет:

$$n_{\text{тр ц.р.}} = \sqrt{(4N_{\text{тр}} - 1)/3}$$

Диаметр аппарата рассчитывается по формуле:

$$D = (n + 1)b,$$

где b – шаг между трубами, м.

Оптимальное соотношение высоты реакционной зоны и диаметра аппарата для рассматриваемого типа реактора составляет 4:1. Объединив все необходимые формулы и подставив в них данное соотношение, получим следующее выражение:

$$D = \left(\sqrt{\left(4 \cdot \frac{V_{Ni\ cat}}{0,758 \cdot l_{тр} \cdot d_{тр}^2} - 1 \right) / 3 + 1} \right) b$$
$$D = \left(\sqrt{\left(4 \cdot \frac{3,77}{0,758 \cdot 4D \cdot 0,05^2} - 1 \right) / 3 + 1} \right) \cdot 0,07$$

Решив данное уравнение получим:

$$D = 1,52 \text{ м}$$

Из стандартных диаметров аппаратов примем $D=1,6$ м.

Таким образом, высота реакционной зоны, равная высоте реакционной трубы:

$$H_p = l_{тр} = 4 \cdot 1,6 = 6,4 \text{ м}$$

Количество труб в реакторе:

$$N_{тр} = \frac{3,77}{0,758 \cdot 6,4 \cdot 0,05^2} = 311 \text{ шт.}$$

$$n_{\text{тр ц.р.}} = \sqrt{(4 \cdot 311 - 1)/3} = 21 \text{ шт.}$$

3.3.2 Прочностной расчет реакционных труб

Исходные данные к расчету:

- расчётное давление $P_p = 5$ МПа;
- расчетная температура 250 °С;
- диаметр реакционной трубы $0,05$ м.

В качестве материала реакционной трубы предлагаем сталь марки 12Х18Н10Т. Допускаемое напряжение данной стали составляет 184 МПа при температуре 20 °С. При температуре 250 °С допустимое напряжение составит 176 МПа.

Пробное давление при испытании реакционной трубы рассчитывается по формуле:

$$P_{\text{проб}} = 1,25 \cdot P_p \cdot [\sigma]_{20}/[\sigma]_{250}$$
$$P_{\text{проб}} = 1,25 \cdot 5 \cdot \frac{184}{176} = 6,53 \text{ МПа}$$

Рассчитаем толщину трубной стенки:

$$S_{\text{тр}} = \frac{P_p \cdot d_{\text{тр}}}{2 \cdot [\sigma] - P_p}$$
$$S_{\text{тр}} = \frac{5 \cdot 0,05}{2 \cdot 176 - 5} = 0,00072 \text{ м} = 0,7 \text{ мм}$$

Прибавка к толщине стенки:

$$C = C_{\text{кор}} + C_{\text{доп}},$$

где $C_{\text{кор}} = 1$ мм – поправка на коррозию;

$C_{\text{доп}} = 0,35$ мм – минусовой допуск по толщине листа стали.

$$C = 1 + 0,25 = 1,35 \text{ мм}$$

Суммарная толщина стенки:

$$S_{\text{тр}} + C = 0,7 + 1,35 = 2,05 \text{ мм}$$

Согласно ТУ 14-3Р-55-2001 диаметру трубы из стали 12Х18Н10Т соответствует минимальная толщина стенки 3,5 мм.

Тогда допустимое внутреннее избыточное давление:

$$P_{\text{изб}} = \frac{2 \cdot [\sigma] \cdot (S - C)}{d_{\text{тр}} + S - C}$$
$$P_{\text{изб}} = \frac{2 \cdot 176 \cdot (3,5 - 1,25)}{50 + 3,5 - 1,25} = 15,82 \text{ МПа}$$

Т.к. избыточно давление превышает пробное давление при испытании, следовательно, расчеты выполнены правильно, а материал труб и их конструкция подобраны верно.

Расчеты материального, энергетического баланса, а также расчет оборудования были выполнены, согласно методикам, описанным в источниках [20-28].

Вывод: в данном разделе произведены расчеты: материальный и энергетический балансы реактора синтеза водорода, определили основные размеры реактора, произведен прочностной расчет реакционных труб.

Заключение

Представленная выпускная квалификационная работа посвящена процессу жидкофазного риформинга метанолсодержащих сточных вод с целью получения водорода.

В работе рассмотрены основные способы получения водорода, в т.ч. паровой риформинг метана, электролиз воды, способы синтеза из возобновляемых источников сырья. Перспективным способом получения водорода является риформинг метилового спирта.

Риформинг метанолсодержащих сточных вод проводится при температуре 200-250 °С и давлении 1,5-5 МПа. В качестве катализаторов процесса можно использовать медные каталитические системы, которые, к сожалению, не обладают достаточной стабильностью и становятся причиной образования большого количества окиси углерода. Предпочтительным является использование платиновых и никелевых катализаторов. Например, селективным катализатором жидкофазного процесса является никелевая каталитическая система, промотированная медью и нанесенная на алюминиевый носитель - $13\text{Ni} \cdot 1.3\text{Cu} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Предложена технологическая схема процесса каталитического риформинга метанолсодержащих сточных вод, включающая в себя стадии подготовки компонентов, синтеза, охлаждения и разделения компонентов реакционной смеси.

В качестве метода аналитического контроля стадии синтеза предлагается использование газо-хроматографический анализ сырья и продуктов процесса.

Произведен расчет материального баланса стадии риформинга. Получено, что при загрузке метанольных вод с содержанием метанола 180 кг образуется около 11 м³ водорода. Расчет стадии синтеза велся на один проход сырьем слоя катализатора. Для повышения выхода продукта следует

возвращать жидкую фазу после стадии разделения продуктов реакции обратно в риформатор.

Произведен расчет энергетического баланса реактора. Процесс жидкофазного риформинга метанола является эндотермическим, т.е. требует подвода дополнительного количества теплоты в зону реакции. В качестве теплоносителя предлагается использовать перегретый водяной пар. Рассчитано количество требуемого водяного пара на обогрев реакционной смеси.

В качестве реактора предлагаемого процесса предложена трубчатая вертикальная конструкция. Реакционные трубы загружены катализатором. Рассчитаны основные размеры риформатора. Определено количество реакционных труб.

Произведен выбор материала реакционных труб и прочностной расчет.

Таким образом, предлагаемая технология является эффективной для получения водорода из метанольных стоков производства МТБЭ.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. JOSé LUIS G. FIERRO. Hydrogen: production method/ [точка доступа]: http://www.fgcsic.es/lychnos/en_en/articles/hydrogen_production_methods(дата обращения: 12.02.2020)
2. Yangbin Shen, Yulu Zhan, Shuping Li, Hydrogen generation from methanol at near-room temperature / Chem Sci. № 8(11). - 2017. – Pp. 7498–7504.
3. Menia S., Tebibel H., Lassouane L., Khellaf A., Nouicer I. Hydrogen production by methanol aqueous electrolysis using photovoltaic energy: Algerian potential / Hydrogen Energy №42, 2017. – Pp. 8661–8669.
4. Liu Y., Hayakawa T., Tsunoda T., Suzuki K., Hamakawa S., Murata K., Shiozaki R., Ishii T., Kumagai M. Steam reforming of methanol over Cu/CeO₂ catalysts studied in comparison with Cu/ZnO and Cu/Zn(Al)O catalysts /Top. Catal. №22. – 2003. – Pp. 205–213.
5. Jesper Lebak Jespersen. Methanol and hydrogen/ Danish Technological Institute, 2016. - 115 p.
6. I. Coronado, M. Stekrova, L.G. Moreno. Aqueous-phase reforming of methanol over nickel-based catalysts for hydrogen production/ Biomass and Bioenergy 106. – 2017. Pp. 29-37.
7. Yong, S.T., et al., Review of methanol reforming-Cu-based catalysts, surface reaction mechanisms, and reaction schemes. International Journal of Hydrogen Energy №38(11), 2013. - Pp. 9541-9552.
8. Tesser, R., M. Di Serio, and E. Santacesaria, Methanol steam reforming: A comparison of different kinetics in the simulation of a packed bed reactor. Chemical Engineering Journal №54, 2009. - P. 69-75.
9. Sá, S., J.M. Sousa, and A. Mendes, Steam reforming of methanol over aCuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst, part I: Kinetic modelling. Chemical Engineering Science, 2011.66(20): p. 4913-4921.
10. Jiang, C.J., et al., Kinetic study of steam reforming of methanol over copper-based catalysts. Applied Catalysis A: General, 1993. 93(2): p. 245-255.

11. Peppley, B.A., et al., Methanol–steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts. Part 2. A comprehensive kinetic model. *Applied Catalysis A: General*, 1999. 179(1–2): p. 31–49.
12. Fujita K., Kawahara R., Aikawa T., Yamaguchi R. Hydrogen Production from a Methanol-Water Solution Catalyzed by an Anionic Iridium Complex Bearing a Functional Bipyridonate Ligand under Weakly Basic Conditions/ *Angew Chem Int Ed Engl.* №21. – 2015. – Pp. 9057–9060.
13. Basile A., Iulianelli A. *Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution*. 1st ed. Elsevier Science; Amsterdam, The Netherlands: 2014. pp. 1–574.
14. ПОСТОЯННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ производства метил-трет-бутилового эфира в цехе ИП-3 ТР-19-07/ ООО «Тольяттикаучук». – Тольятти, 2012. – 214 с.
15. ГОСТ 2222-95. Метанол технический. Технические условия. - М.: ИПК Изд-во стандартов. - 2000. - 19 с.
16. *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.
17. Метанол. Паспорт безопасности / Электронный ресурс [точка доступа]: https://www.carlroth.com/downloads/sdb/ru/T/SDB_T909_RU_RU.pdf
18. ГОСТ 3022-80. Водород технический. Технические условия. - М.: ИПК Изд-во стандартов. - 1990. - 27 с.
19. Проект № 496165-4 Федерального Закона Российской Федерации. Технический регламент по безопасности устройств и систем, предназначенных для производства, хранения, транспортировки и использования водорода. – М. : Государственная Дума. - 2012.

20. Гутник С. П., Сосонко В. Е., Гутман В. Д. Расчеты по технологии органического синтеза. Учебное пособие для техникумов. М. Химия. 1988 г. 272 с., ил.

21. Краткий справочник физико-химических величин [Текст] / сост. Н. М. Барон [и др.]; под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. - Ленинград : Госхимиздат, 1955. - 87 с.

22. Чубик И.А., Маслов А.М. Справочник по теплофизическим характеристикам пищевых продуктов и полуфабрикатов. М.: «Пищевая промышленность», 1970 — 184 с.

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

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

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

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

27. Сосуды и трубопроводы высокого давления : справочник / [авт. коллектив Е. Р. Хисматулин и др.]. -Москва : Машиностроение, 1990. -383 с. : ил.

28. ГОСТ 14249-89 Сосуды и аппараты. Нормы и методы расчета на прочность. – М. : Изд-во стандартов, 1989.