

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)

18.04.01 «Химическая технология»

(код и наименование направления подготовки)

Химия и технология продуктов основного органического и нефтехимического синтеза
(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему Разработка технологии синтеза метанола с использованием компонентов дымовых газов

Студент

Е.Б. Шерстобитов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный
руководитель

к.т.н., доцент, П.А. Мельников

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

Тольятти 2021

Содержание

Введение.....	4
1 Проблемы выбросов парниковых газов.....	8
1.1 Анализ механизма углеродного цикла Земли.....	8
1.2 Составляющие глобального баланса.....	12
1.3 Баланс углерода базового 1990-го года и современности.....	16
1.4 Накопление углерода в природе и емкость естественных резервуаров...19	
1.5 Баланс выбросов и поглощений.....	21
2 Образование и использование CO ₂ в промышленных циклах.....	25
2.1 Процессы, продуцирующие CO ₂	25
2.1.1 Процессы горения.....	25
2.1.2 Процессы брожения.....	26
2.1.3 Процесс разложения карбоната кальция.....	30
2.1.4 Процесс риформинга углеводородного сырья.....	31
2.2 Технологии выделения CO ₂ из газовых смесей.....	34
2.2.1. Абсорбционные технологии.....	34
2.2.2 Адсорбционные технологии.....	39
2.2.3 Мембранные технологии.....	44
2.3 Процессы, использующие CO ₂	59
2.3.1 Производство карбамида.....	59
2.3.2 Производство углекислоты.....	62
2.3.3 Производство метанола.....	63
3. Анализ технологии получения метанола.....	67
3.1 Технология переработки дымовых газов.....	67
3.2 Технические предложения по интенсификации процесса синтеза метанола.....	72
4 Предлагаемая энергоресурсосберегающая технология получения метанола.....	80

4.1 Описание предлагаемой технологии.....	80
4.2 Материальный баланс процесса.....	81
4.3 Расчет абсорбера.....	85
4.4 Расчет реакторного блока синтеза метанола.....	93
4.4.1 Материальный баланс изотермических реакторов.....	93
4.4.2 Тепловой баланс изотермического реактора.....	96
4.4.3 Конструктивный расчет изотермического реактора.....	97
4.5 Расчет метанатора.....	101
Заключение.....	103
Список используемой литературы и используемых источников.....	105
Приложение А Эскиз изотермического реактора синтеза метанола.....	110

Введение

Актуальность и научная значимость настоящего исследования

Одной из глобальных проблем, встающих сегодня перед всем человечеством, считается глобальное потепление климата: поглощение теплового излучения Земли парниковыми газами ведет к разогреву приземного слоя атмосферы и способствует глобальному потеплению. В 1988 году Всемирной метеорологической организацией и Программой ООН по окружающей среде была основана Межправительственная группа экспертов по изменению климата. Проблемы глобального потепления решаются на мировом уровне с учетом интересов всех стран. На 21-ой Конференции Сторон по изменению климата принято Парижское соглашение. Документ закрепляет основные принципы действий всех государств на период с 2020 года. В соглашении поставлена цель – сдержать потепление на уровне менее +2 °С, а в идеале +1,5 °С к 2050 году. Исходя из этого, все страны, включая Россию, должны разработать собственные долгосрочные стратегии «низкоуглеродного» развития, планы по адаптации к изменениям климата и реализовывать соответствующие меры. По новому соглашению, наименее развитые и уязвимые к изменениям климата страны получают серьезную финансовую помощь: в 2020 году финансовая поддержка этих государств составит 100 млрд. долл., а дальше будет только увеличиваться.

В этих условиях стратегии развития стран предполагают участие в сдерживании выбросов парниковых газов при адаптации экономики к изменениям климата. Соглашение реализуется в разделении ответственности Сторон конвенции за потепление климата, а именно – сокращение выбросов, когда все страны считаются эмиттерами углекислого газа. Это положение является реализацией научно обоснованного глобального баланса углерода и перманентно закрепляется процедурой консенсуса на всех Конференциях ООН по климату.

На основе подобной концепции Министерством природных ресурсов и экологии РФ разработана Климатическая доктрина Российской Федерации и распоряжением Президента утверждена 17 декабря 2009 года. Предусматривается реализовать меры, обеспечивающие:

- повышение энергетической эффективности во всех секторах экономики;
- развитие использования возобновляемых и альтернативных источников энергии;
- сокращение рыночных диспропорций, реализацию мер финансовой и налоговой политики, стимулирующих снижение антропогенных выбросов парниковых газов;
- защиту и повышение качества поглотителей и накопителей парниковых газов, включая рациональное ведение лесного хозяйства, облесение и лесовозобновление на устойчивой основе.

Наиболее рациональным путем для России будет повышение эффективности и ресурсосбережения промышленных циклов.

Объект исследования: крупнотоннажный агрегат синтеза метанол М-450, производительностью 450 тыс. тонн в год.

Предметом исследования технология синтеза метанола.

Цель работы: создание производственного цикла, вовлекающего продуцируемые дымовые газы в производство целевого продукта.

Гипотеза исследования внедрение системы разделения дымовых газов и поточной схемы синтеза позволит увеличить производительность цикла и вовлечь в производство ранее не используемые выбросы.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- проанализировать процессы, приводящие к изменению климата и выделить роль углекислого газа в этом процессе;

-провести сравнительный анализ возможных сырьевых источников углекислого газа в промышленности и определить оптимальные технологии его извлечения и переработки;

-разработать технологическую схему процесса и рассчитать основные аппараты.

Теоретико-методологическую основу исследования составили: научные труды отечественных и зарубежных ученых в области проблем парникового эффекта и изменения климата, синтеза метанола и утилизации дымовых газов различных производств.

Базовыми работами для настоящего исследования стали работы Георгия Константиновича Лавренченко, Алексея Валерьевича Копытина и Сергея Васильевича Афанасьева в области использования CO_2 в промышленности.

Методы исследования: анализ литературных источников, технико-экономические расчеты и расчеты технологического оборудования.

Опытно-экспериментальная база исследования включала действующее производство метанола ООО «ТОМЕТ».

Научная новизна исследования состоит в применении углекислого газа, извлеченного из дымовых газов, в качестве сырья для производства метанола.

Теоретическая значимость исследования заключается в использовании системного подхода к разработке технологии синтеза метанола с использованием дымовых газов.

Практическая значимость исследования заключается в повышении производительности, ресурсосбережении и снижении выбросов производства метанола.

Состояние изученности выбранной темы:

Современное направление развития общества в целом требует сохранения баланса с окружающей средой. Для этого на общемировом уровне страны пришли к консенсусу по вопросам сокращения выбросов

парниковых газов. Выполнение принятых решений требует технических инструментов. Один из которых и рассмотрен в работе.

Достоверность и обоснованность результатов исследования обеспечивались: использованием современных методов расчета технологического оборудования, соблюдения методик проведения экологических анализов.

Личное участие автора в организации и проведении исследования состоит в поиске и анализе научной литературы, патентов на изобретение. Предложена новая технология получения метанола, проведены технико-экономические расчеты, составлена принципиальная технологическая схема.

Прохождение учебной и производственной практики, в ходе которых были изучены инструкции, положения и правила, регламентирующие работу установки синтеза метанола, осуществлялось на производстве ПАО«Тольятиазот».

Апробация и внедрение результатов работы велись в течение всего исследования. Статья по теме диссертации была представлена на научно-практической конференции «Студенческие Дни науки в ТГУ», тезисы приняты к публикации. Также по материалам работы написана статья: Шерстобитов Е.Б. Синтеза метанола как способ переработки диоксида углерода дымовых газов // Студенческий: электрон. научн. журн. 2021. № 21(149).

На защиту выносятся:

- Техническое предложение по внедрению абсорбционного цикла разделения дымового газа на компоненты

- Техническое решение по организации технологии синтеза метанола

Структура магистерской диссертации состоит из введения, трех разделов, заключения, списка используемых источников, включает в себя 45 наименований. Объем работы составляет 109 страницы машинописного текста, 18 рисунков, 16 таблиц, 76 формул.

1 Проблемы выбросов парниковых газов

1.1 Анализ механизма углеродного цикла Земли

Человечество потребляет из окружающей среды для своей жизнедеятельности разнообразные ресурсы. В этот процесс вовлечены как органические, так и неорганические вещества. Для реализации этого процесса организованы сельскохозяйственные и промышленные циклы. Обе группы циклов поглощают разнообразные ресурсы и выделяют отходы в различных формах. Некоторые виды отходов вовлекаются в природные циклы и соответственно не оказывают значимого негативного влияния на окружающую среду, вместе с тем значительная их часть не вовлечена в природный круговорот.

В целом окружающая среда сложноорганизованная система, состояние которой обусловлено различными факторами. Макроскопические геологические, биотические, атмосферные и прочие природные циклы постоянно вовлекают в круговорот широкие группы веществ. При этом промышленные революции, научно-технический прогресс, рост населения послужил причиной увеличения влияния человеческой деятельности на окружающую природную среду. Возросшая антропогенная нагрузка считается причиной изменения баланса природных циклов. Основными вызовами перед человечеством являются изменение климата, разрушение озонового слоя, кислотные дожди, снижение биоразнообразия.

«Негативное влияние изменения климата затрагивает весь мир в целом потому, и работа с этой проблемой ведется в глобальном масштабе. Во второй половине 20-го века начали обсуждаться проблемы антропогенного воздействия на окружающую среду и изменения климата и вырабатываться меры по противодействию данным явлениям. В рамках конференций Организации объединенных наций были приняты: Рамочная конвенция ООН об изменении климата (1992), Монреальский протокол (1987), Киотский

протокол(1997), Парижское соглашение(2016). Хотя данные документы подвергаются обоснованной критике научного сообщества, они все же являются ориентиром для политического руководства большинства стран мира» [41].

«На 21-ой Международной конференции по изменению климата принято соответствующее Парижское соглашение. Документ закрепляет основные принципы действий всех государств на ближайший временной период. Основной целью соглашения является сдерживание потепления на планете на уровне менее 2°C к 2050 году. Исходя из этого все страны мирового сообщества, включая Россию, должны разработать собственные долгосрочные стратегии «низкоуглеродного» развития» [41].

На его основе Министерством природных ресурсов и экологии РФ и распоряжением Президента 17 декабря 2009 года утверждена Климатическая доктрина. В её рамках предусматривается реализовать меры, обеспечивающие:

- повышение энергетической эффективности во всех секторах экономики;
- использование возобновляемых и альтернативных источников энергии;
- сокращение рыночных диспропорций, реализацию мер финансовой и налоговой политики, стимулирующих снижение антропогенных выбросов парниковых газов;
- защиту и повышение качества поглотителей парниковых газов, включая рациональное ведение лесного хозяйства.

«Одним из основных по массе загрязнителей атмосферы является углекислый газ. В XX в. наблюдается рост концентрации CO₂ в атмосфере, доля которого с начала века увеличилась почти на 25 %, а за последние 10 лет - на 13 %. Выброс CO₂ в окружающую среду неразрывно связан с потреблением и производством энергии» [15] Динамика изменения

концентрации диоксида углерода и коррелирующей с ним параметры приведены на рисунке 1.



Рисунок 1 – Изменение концентрации углекислого газа и общемировой температуры тропосферного воздуха

«Экологи предупреждают, что если не удастся уменьшить выброс в атмосферу углекислого газа, то нашу планету ожидает катастрофа, связанная с повышением температуры вследствие так называемого парникового эффекта. Сущность этого явления заключается в том, что ультрафиолетовое солнечное излучение достаточно свободно проходит через атмосферу с повышенным содержанием CO_2 и метана CH_4 . Отражающиеся от поверхности инфракрасные лучи задерживаются атмосферой с повышенным содержанием CO_2 , что приводит к повышению температуры, а, следовательно, и к изменению климата» [41]. Это связано с действием антропогенных факторов, таких как:

- непосредственное: воздействие на состояние атмосферы, связанное с повышением или понижением температуры и влажности воздуха;

- изменение физических и химических свойств атмосферы, ее радиационных и электрических характеристик, изменение состава тропосферы (увеличение концентрации диоксида углерода, оксидов азота, хлорфторуглеродов, метана, озона, криптона, пылевых аэрозолей);

- изменение состояния и свойств верхних слоев атмосферы, озонового экрана под действием фреонов и оксидов азота, а также появление аэрозоля в стратосфере (извержение вулканов);

- изменение отражательной способности Земли, влияющее на взаимодействие элементов климатической системы (газообмен между океаном и атмосферой, изменение влажности атмосферы).

«Колебания климата влияют на состояние и жизнедеятельность человека. При изменении температуры воздуха и осадков изменяются распределения водных ресурсов, условия развития человеческого организма. Изменение климата оказывает влияние на сельское хозяйство. При потеплении увеличивается продолжительность вегетационного сезона (на 10 дней на каждый °С повышения температуры). Повышение концентрации диоксида углерода приводит к повышению урожайности. Круговорот атомов является одним из основных законов геохимии биосферы – законом биологического круговорота атомов. Живое вещество обеспечивает обмен атомов на Земле между органической и неорганической природой. Почти весь свободный кислород в биосфере образуется и поддерживается за счёт деятельности живых организмов. Глобальный углеродный баланс - это баланс потоков углерода в процессе круговорота углерода между резервуарами суша↔атмосфера↔океан. Эта картина достаточно простая. Еще в 1771 г. английский естествоиспытатель Джозеф Пристли разрешил основную проблему углеродного цикла: перемещения углерода из атмосферы через растения и животных обратно в атмосферу. Но составление углеродного баланса чрезвычайно сложно в количественных оценках естественных и антропогенных потоков углерода в природе. Различают быстрый и медленный углеродный цикл. Быстрый углеродный цикл

происходит при миграции углерода в системе суша↔атмосфера↔океан. Время оборота определяется объемом резервуара и мощностью обменных потоков и происходит на протяжении нескольких лет для атмосферы и десятилетий – тысячелетий для растительности, почвы, океана. Медленный, осадочный углеродный цикл происходит при формировании запасов углерода. Миграция углерода происходит в процессе вулканических извержений, химической и эрозионной активности, осадконакопления» [41]. Процесс, связанный с накоплением углерода в горных породах, длится сотни миллионов лет. Глобальная антропогенная эмиссия углерода и его миграция в атмосфере, океане и суше находятся в равновесии:

$$E_{FF} + E_{LUC} = G_{ATM} + S_{OCEAN} + S_{LAND} , \quad (1)$$

где E_{FF} – выбросы в результате сжигания ископаемого топлива и производства цемента;

E_{LUC} – выбросы в результате деятельности человека на земле – землепользования, изменений в землепользовании и лесопользовании;

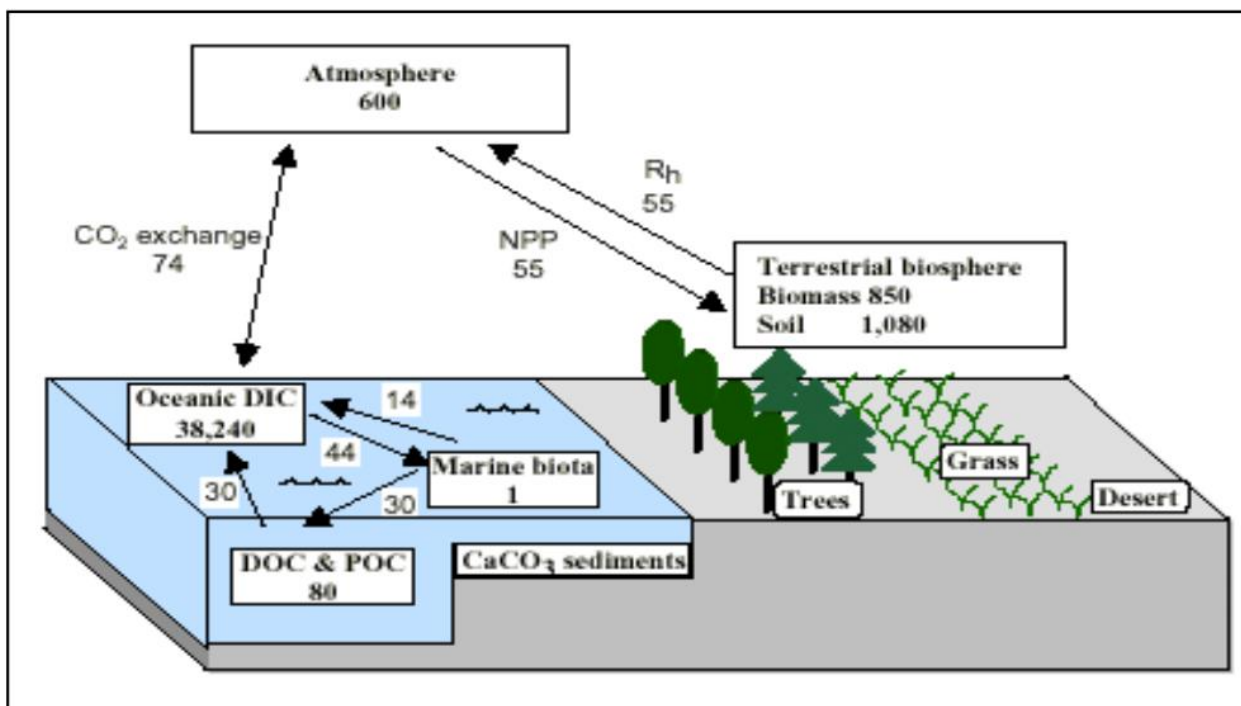
G_{ATM} – содержание углерода в атмосфере;

S_{OCEAN} – поглощение углерода океаном;

S_{LAND} – поглощение углерода биотой суши.

1.2 Составляющие глобального баланса

Доиндустриальный период Миграция углерода в природе до индустриализации мирового хозяйства отображена на рисунке 2.



DIC – dissolved inorganic compounds: растворенные неорганические соединения; DOC – dissolved organic compounds: растворенные органические соединения; POC – particulate organic compounds: взвешенные органические соединения; NPP – net primary production: чистая первичная продукция; Rh – heterotrophic respiration: гетеротрофное дыхание.

Рисунок 2 - Схема глобальных потоков углерода в доиндустриальный период и их запасы, ГтС

«При общем запасе углерода, участвующего в глобальном круговороте, с общей массой 40851 ГтС, основная ее часть – 38321 ГтС (93,8 %) сосредоточена в океане; из них 38240 ГтС (99,8 %) – это углерод в составе растворенных неорганических соединений. Биомасса наземных экосистем содержит 850 ГтС (2,1 %); в почве находится примерно столько же – 1080 ГтС (2,6 %). Отметим важнейшие характеристики глобального цикла углерода, составленного для доиндустриального периода: Атмосфера содержала 600 ГтС (1,5 % общего глобального запаса). Концентрация CO_2 в 1750 году оценивается в 278ppm. Потоки атмосфера↔океан были уравновешены. Сбалансированы были также потоки атмосфера↔биота. Время оборота CO_2 в атмосфере составляло около пяти лет. На этой картине все потоки в системе суша↔атмосфера↔океан уравновешены, источники эмиссии CO_2 и поглотители являются естественными. Состояние системы,

когда потоки уравновешены, круговорот замкнут и отсутствуют экзогенные воздействия, условились считать квазистационарным» [15].

«В начале индустриализации мирового хозяйства повышение концентрации углекислого газа в атмосфере было вызвано эмиссией углерода в атмосферу от вырубки леса и других способов хозяйственного использования земель. Примерно с 1920-х годов выбросы CO_2 от сгорания ископаемого топлива стали доминантным источником антропогенной эмиссии в атмосферу. Антропогенная эмиссия приводит к нарушению естественного, природного углеродного цикла между атмосферой, океаном и земными хранилищами. Индустриальный CO_2 появился как побочный продукт промышленных технологий. Деятельность людей привнесла изменения в цикл углерода. Люди стали всё в возрастающем количестве сжигать ископаемое топливо – уголь, нефть, газ. Значительные изменения произошли в землепользовании: возводились города, строились дороги, вырубались леса, осушались болота, затапливались земли, распахивалась целина» [41] Динамика и структура выбросов по видам топлива и от переработки минерального сырья показана на рисунке 3.

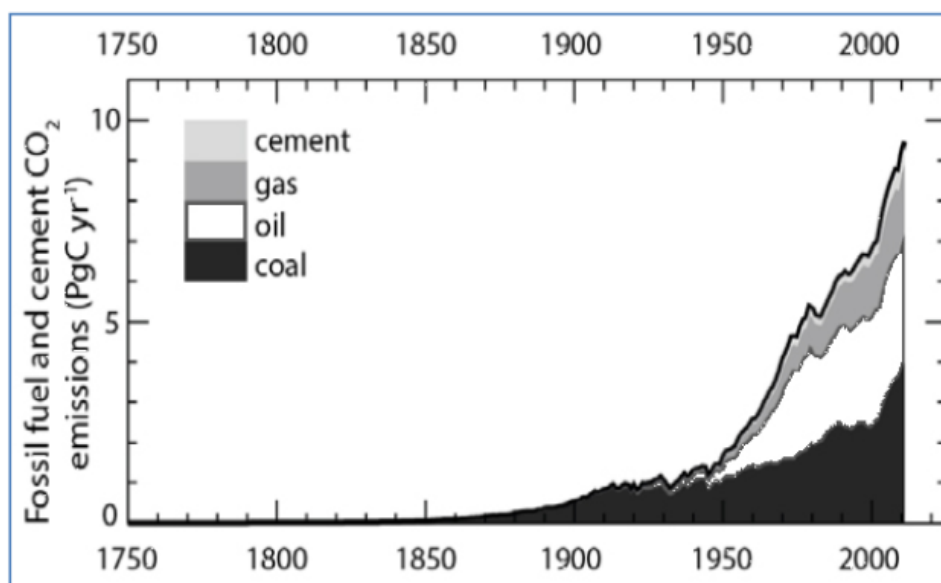


Рисунок 3 - Индустриальные выбросы CO_2

«Всего за период 1870-2013 гг. суммарное поступление антропогенного CO₂ в атмосферу составило 535 ГтС: выбросы в результате сжигания ископаемого топлива и переработки минерального сырья – 390 ГтС (73 %), выбросы в результате деятельности человека на земле (землепользования, изменений в землепользовании и лесопользовании) – 145 ГтС (27 %). Концентрация CO₂ в атмосфере в 1750 г. составляла 278 ppm; величины выше 400 ppm зафиксированы впервые на станции Мауна-Лоа в мае 2013 г. Глобальный поток антропогенного CO₂ составляется из суммы выбросов стран мира. Антропогенный CO₂ мигрирует в системе суша↔атмосфера↔океан по тем же законам, что и природный CO₂. Из атмосферы он абсорбируется океаном, другая его часть поглощается биомами суши. Но динамика поступления в атмосферу парниковых газов такова, что соотношение потоков системы, существовавшее в доиндустриальный период, меняется, и их распределение в системе суша↔атмосфера↔океан – иное, чем в начале индустриализации мирового хозяйства. Показатель удельных выбросов при сжигании топлива и переработке минерального сырья фигурирует во всех социальноэкономических международных документах. Но ни в одном международном документе не применяется показатель – обеспеченность жителя страны углеродопоглощающими ресурсами. Этот индекс имеет такие же права, как и удельные выбросы, при обсуждении обязанностей стран перед человечеством в «борьбе» с потеплением климата. Только биомы России обеспечивали в 2010 г. каждому жителю поглощение углерода в объеме 5,8 тС/чел. Сравним это со средней обеспеченностью жителя земли в 2010 г. подобного рода ресурсом (Таблица 1). Обеспеченность жителя планеты поглощающими ресурсами суши и океана составила – 0,7 тС/чел., что на порядок ниже обеспеченности жителя России; поглощение углерода биомами суши оценивается в 0,4 тС/чел., что, опять же, показывает: житель России более чем на порядок лучше обеспечен углеродопоглощающими ресурсами, чем среднестатистический житель земли» [41].

Таблица 1 - Показатели выбросов и поглощений в 2010 г.

Численность населения	Мир		Россия	
	6,8 млрд. чел.		142,9 млн. чел.	
Параметры сравнения	Всего, ГтС	На одного жителя, тС/чел.	Всего, МтС	На одного жителя, тС/чел.
Выбросы углерода от энергетики и дефорестации	8,8	1,3	650	4,6
в том числе промышленные (энергетика и производство цемента)	7,7	1,1	420	3,0
Поглощение углерода (суша + океан)	4,7	0,7	1050	7,4
В том числе, суша	2,4	0,4	850	5,8

1.3 Баланс углерода базового 1990-го года и современности

«За последние десятилетия деятельность человека обрела глобальные масштабы и привела к ощутимым изменениям климата и состояния биосферы. Глобальные взаимодействия человека и биосферы приводят к необходимости рассматривать сложившуюся систему в ее единстве. Ведущим современным фактором потепления климата считается увеличение парникового воздействия на климат. В свою очередь «толщина парникового одеяла» определяется парниковыми газами, находящимися в атмосфере. Увеличение объема парниковых газов в атмосфере определяется не только выбросами в результате хозяйственной деятельности человека, но и планетарной мощностью поглотителей углерода. По материалам Глобального баланса 1990 г. построен рисунок 4, отображающий динамику антропогенных потоков CO₂» [41].

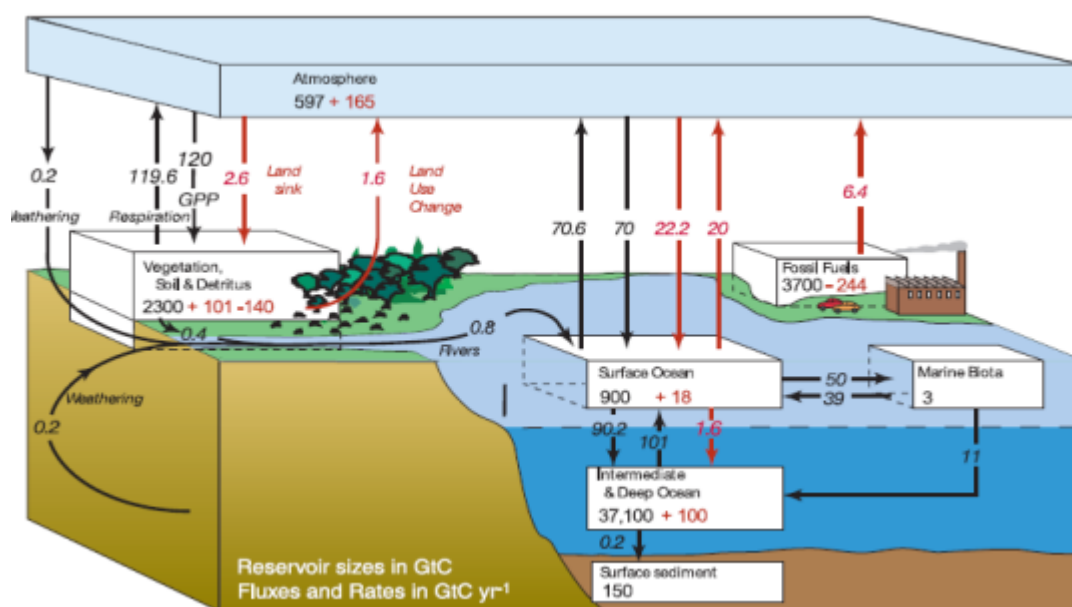


Рисунок 4 - Потоки и резервуары накопления углерода базового (1990) года, ГтС

«На рисунке 4 показаны потоки – естественная циркуляция природного углерода на Земле (черные цифры и стрелки – потоки и хранилища) и миграция антропогенного углерода в базовом 1990 году (красные цифры и стрелки – потоки и места накоплений). В сравнении с квазистационарным состоянием системы эта ситуация уже другая. В замкнутую систему суша↔атмосфера↔океан начал поступать антропогенный CO₂. К 1990 г. атмосфера приобрела, в дополнение к имевшемуся естественному объёму, еще и антропогенный CO₂ объёмом 165 ГтС, который, таким образом, составил почти четверть углеродного пространства в атмосфере. Анализ базового 1990 года приводит к следующим выводам» [41].

«В базовом году глобальный антропогенный поток равнялся 8,0 ГтС/год. Он составлял 6,7% от общего, естественного потока CO₂ в атмосферу из океана и суши, и состоял из выбросов CO₂, в основном, при сжигании топлива и эмиссии, связанной с изменением землепользования в объеме 1,6 ГтС/год. Другие составляющие баланса – поглощение суши в объеме 2,6 ГтС/год и результирующий поток из атмосферы в океан в объеме

2,2 ГтС/год. В итоге атмосфера приобрела еще 3,2 ГтС/год, что привело к росту концентрации углерода в атмосфере до 343 ppm» [44].

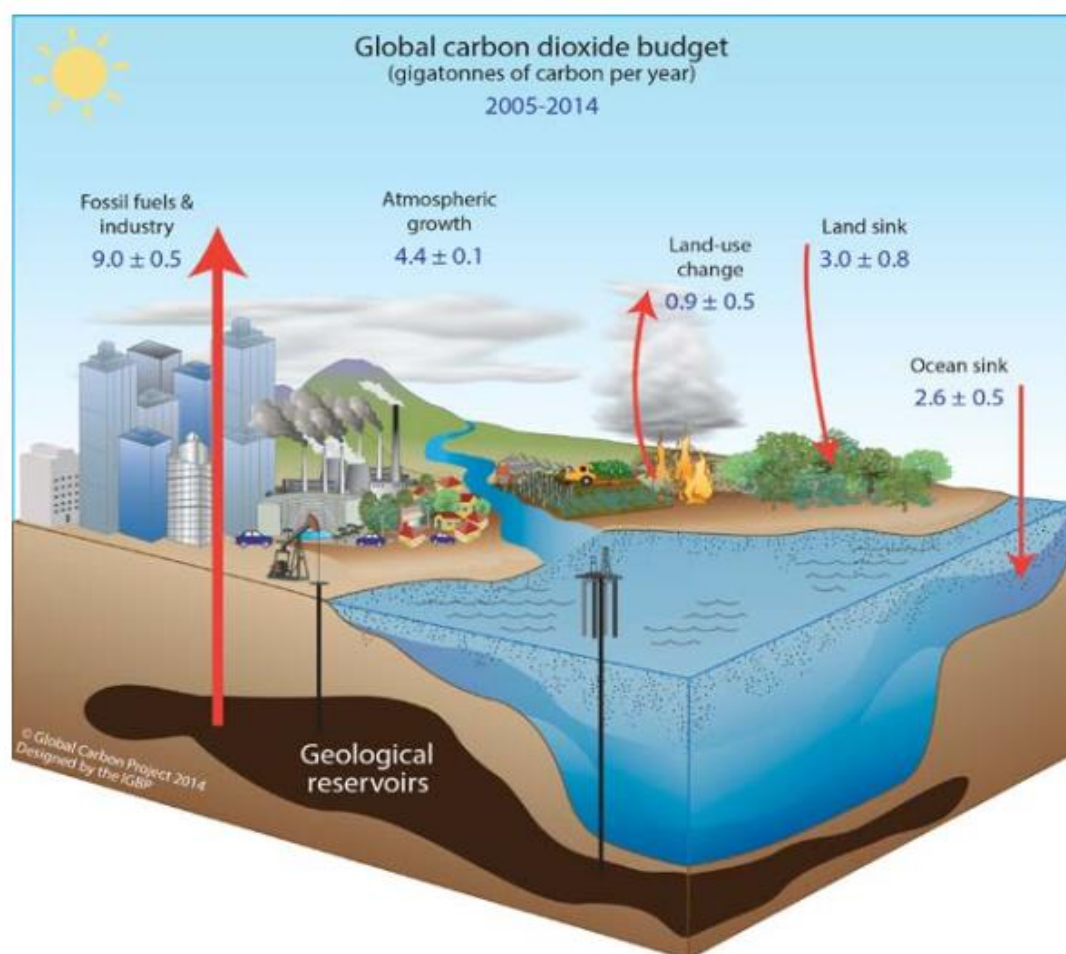


Рисунок 5 - Резервуары и антропогенные потоки CO₂, ГтС

«За время с базового 1990 года промышленно-транспортные выбросы и эмиссия в результате изменения землепользования увеличились еще на 1,9 ГтС/год, или на 24 %; поступление углерода в атмосферу возросло на 1,3 ГтС/год или на 42 %, поглощение углерода биотой суши увеличилось на 0,4 ГтС/год или на 15%, океаном – также увеличилось на 0,4 ГтС/год или на 14 %. Концентрация CO₂ в атмосфере в 2015 году достигла 400 ppm»[15].

1.4 Накопление углерода в природе и емкость естественных резервуаров.

«Атмосферой принято считать ту область вокруг Земли, в которой газовая среда вращается вместе с Землей как единое целое. Граница атмосферы условно проводится по высоте в 1300 км. К естественным источникам CO_2 в атмосфере относятся океан, вулканические извержения, фотосинтезное дыхание растений и дыхание животного мира. Также CO_2 выделяется некоторыми микроорганизмами в результате процесса брожения, клеточного дыхания и в процессе перегнивания органических останков в воздухе. В обычном состоянии естественные источники находятся в равновесии с удаляющими CO_2 из атмосферы потоками в результате растворения CO_2 в морской воде и удаления его из воздуха в процессе фотосинтеза. К антропогенным источникам эмиссии CO_2 в атмосферу относятся: сжигание ископаемых и неископаемых энергоносителей для получения тепла, производства электроэнергии, перевозки людей и грузов. Индустриальные выбросы CO_2 относятся также к некоторым видам промышленной активности, таким как переработка минерального сырья и утилизация газов путём их сжигания в факелах, переработка отходов. Атмосферная концентрация CO_2 начала измеряться на обсерватории Мауна-Лоа, Гавайи (Рисунок 6). График Килинга описывает изменения концентрации атмосферного углекислого газа с 1958 года. График Килинга также демонстрирует циклические изменения концентрации CO_2 амплитудой 5 ppm и периодом в один год. Ежегодные колебания концентрации атмосферной углекислоты определяются, главным образом, растительностью средних широт Северного полушария. Зигзагообразное движение линии внутригодовой изменчивости обусловлено снижением уровня CO_2 летом, когда растения усваивают углерод, и увеличением уровня CO_2 зимой, когда листва отмирает» [41].

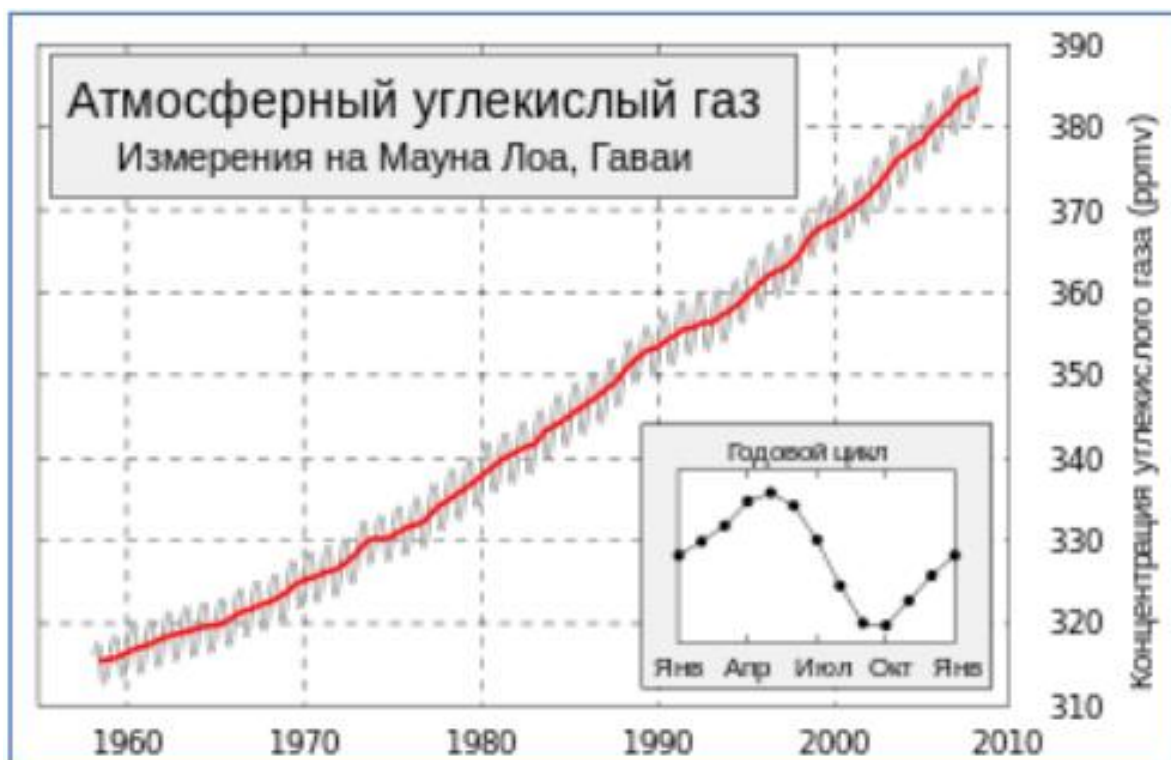


Рисунок 6 - График Килинга: концентрации атмосферного CO₂

«Содержание CO₂ в атмосфере, обычно измеряют в виде концентрации, которая пересчитывается в единицы углеродной массы, ГтС/год, через соотношение 1 ppm=2,120 ГтС. При этом допускается, что вся атмосфера хорошо перемешивается в течение года. Содержание CO₂ в атмосфере постоянно увеличивалось с 1,7 ГтС/год в 1960-х годах до 4,4 ГтС/год в среднем в 2005-2014 гг. Погрешность величин наименьшая среди других составляющих баланса. Количественную оценку глобальных выбросов получают путем суммирования соответствующих данных Национальных сообщений. Но общее количество выбросов не равно сумме выбросов всех стран.

Но разброс показателей при этом меньше разброса величин других компонентов баланса. В настоящее время наблюдения за содержанием в атмосфере CO₂ и других удерживающих тепло газов охватывают станции более чем 50 стран, включая станции высоко в Альпах, Андах и Гималаях, а также в Арктике, Антарктике и южной части Тихого океана. Перемешивание

воздуха в тропосфере происходит довольно быстро. Пассаты в средних широтах в обоих полушариях огибают Землю в среднем примерно за один месяц; вертикальное перемещение между земной поверхностью и тропопаузой также происходит в течение месяца.

Перемешивание в направлении с севера на юг в пределах полушария происходит приблизительно за три месяца, а эффективный обмен между двумя полушариями осуществляется примерно за год. В северном полушарии концентрация CO_2 выше, чем в южном.

Различие концентраций CO_2 в северном и в южном полушариях вызвано, вероятно, тем, что около 90 % источников промышленных выбросов расположено в северном полушарии. За последние десятилетия эта разница увеличилась, поскольку потребление органического топлива также возросло» [41].

1.5 Баланс выбросов и поглощений

«В 2013 году выбросы от сжигания ископаемого топлива и переработки минерального сырья увеличились на 2,3 %; рост мирового валового внутреннего продукта в этом же году составил 3,3 %.

Анализ диаграммы на рисунке 9 показывает, что за последние шесть десятилетий годовые выбросы CO_2 увеличились в 4 раза, в то же время поглощение CO_2 биотой суши и океаном отставало и выросло в 3 раза. Это означает, что нарастающие потоки антропогенной эмиссии задерживаются в атмосфере.

Итоговый баланс суммарных с 1870 по 2014 гг. глобальных антропогенных потоков выглядит следующим образом:

- объём выбросов при сжигании органического топлива и переработке минерального сырья составил 400 ГтС (73 % объема антропогенной эмиссии);
- эмиссия при изменении землепользования равна 145 ГтС (27 %);

- поглощение антропогенных выбросов океаном составило 155 ГтС (28 % накопленного объема антропогенной эмиссии).

- биотой суши усвоено 160 ГтС (29 %); - в атмосфере осталось 230 ГтС (43 % суммарного объема антропогенных выбросов)» [41].

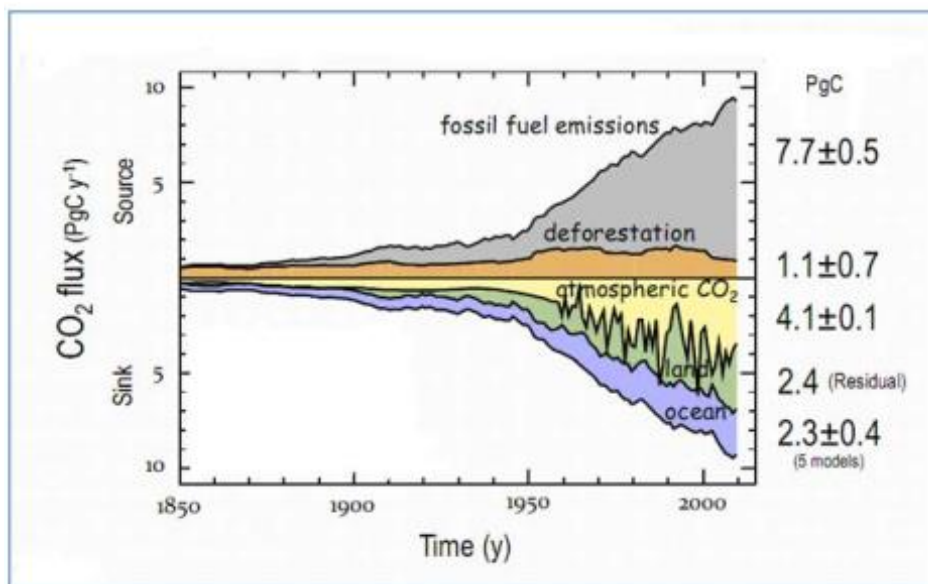


Рисунок 9 - Динамика глобальных антропогенных эмиттеров и поглотителей углекислого газа, ГтС / год

«Таким образом, количество CO₂ в атмосфере за время с начала индустриализации мирового хозяйства увеличилось, что привело к соответствующему увеличению концентрации CO₂ на 44 %: с 278 ppm до 400 ppm» [41].

Данные диаграмм о годовых и суммарных глобальных антропогенных потоках CO₂ приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Динамика выбросов в атмосферу и потоки CO₂ в биоту суши, океан и накопление в атмосфере

Показатели		Выбросы		Поглощение		в Накопление атмосфере
		Индустриальные выбросы	Изменение землепользовани я	Суша	Океан	
1990-е гг.	ГтС/год	6,5	1,7	2,8	2,2	3,0
	%	80	20	35	28	37
2014 г.	ГтС/год	9,9	1,0	4,2	2,8	4
	%	91	9	38	26	36
Всего с 1870 по 2014 г.	ГтС	402	146	161	156	231
	%	74	26	30	27	43

«Движение глобальных потоков выбросов CO₂ при сжигании органического топлива и переработке минерального сырья, а также эмиссии газов в результате изменения землепользования (рубки леса и пожаров), и поглощение углерода биотой суши и океаном с 1960 по 2010 гг. показаны на рисунке 10» [41].

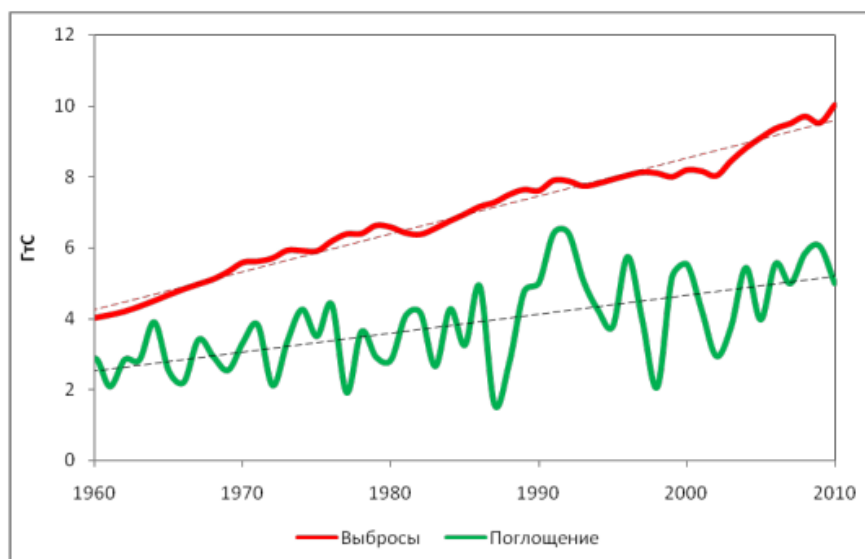


Рисунок 10 - Динамика глобальных выбросов и поглощений

На рисунке 10 четко обозначаются расходящиеся векторы процессов эмиссии и поглощения. Объем дополнительных выбросов за это время (1959-2010 гг.) составил 280 ГтС, что в два с лишним раза превышает объем дополнительного поглощения – 128 ГтС. При этом темпы роста выбросов почти в два раза опережают таковые для поглощения. Данные этой диаграммы по существу определяют, что атмосфера перманентно нагружается углекислым газом, и, в целях снижения парникового нагрева/перегрева атмосферы, его выбросы требуется сокращать.

Выводы:

Очевидно, что эмиссия парниковых газов приводит к изменению климата и связанным с этим негативным явлениям. Основным парниковым газом по объемам выбросов и по значению является диоксид углерода. Происходит непрерывное накопление его в атмосферной оболочке. Создание технологий его вовлечения в производственные процессы является необходимым для дальнейшего развития мировой экономики и цивилизации в целом

2 Образование и использование CO₂ в промышленных циклах

«Все источники CO₂ делятся на стационарные и передвижные.

К передвижным источникам относится в основном транспорт и объекты животноводства.

Основные стационарные источники выбросов диоксида углерода в атмосферу относятся к следующим отраслям:

- производство электро- и тепловой энергии;
- химическая промышленность;
- пищевая промышленность;
- производство цемента;
- добыча, транспортировка и переработка нефти и газа.

Именно их следует рассматривать в качестве сырьевых источников углекислого газа в крупнотоннажных нефтехимических производствах.

С точки зрения основного процесса продуцирующего диоксид углерода в этих отраслях можно выделить:

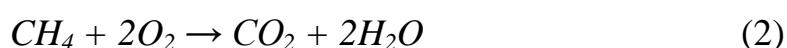
- процессы сжигание топлива;
- процессы разложения карбонатов;
- процессы риформинга углеводородного сырья;
- процессы брожения» [14], [16].

Проанализируем основные особенности данных процессов

2.1 Процессы продуцирующие углекислый газ

2.1.1 Процессы горения

При сжигании, то есть окислении достаточным количеством кислорода углеводородов, таких как метан, пропан, бензин, керосин, дизельное топливо и др., образуются углекислый газ и, обычно, вода. Например, реакция сгорания метана CH₄ выглядит так:



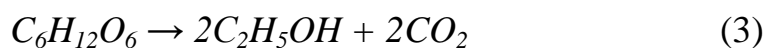
Процесс сжигания органического топлива широко изучен и применяется для получения тепловой энергии во многих отраслях. Так в энергетике данный процесс используется для получения пара высокого давления, который в дальнейшем применяется в качестве рабочего тела тепловых машин. В металлургии для выплавки различных металлов и сплавов. В химической промышленности тепло сгорания топлива как напрямую, так и через промежуточные теплоносители используется для снабжения тепловой энергией эндотермических процессов, в частности процессов риформинга, разложения различных веществ, а также для вспомогательных массо- и теплообменных процессов, используемых для очистки сырья и выделения продуктов реакций.

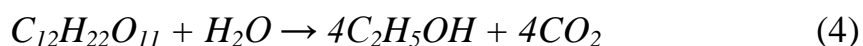
В химической промышленности процессы горения реализуются в печах различных конструкций. В зависимости от способа организации технологического процесса различают тигельные, ретортные, барабанные, трубчатые, камерные, ямные и т.д.

В целом процессы сжигания топлива в различных вариация вносят, как было сказано выше, основной вклад в эмиссию парниковых газов в атмосферу. Объем дымовых газов, выделяемых отдельными производствами такими как теплоэлектроцентрали, агрегаты синтеза аммиака и метанола, нефтеперерабатывающими заводами колоссален и достигает порядков 10^6 - 10^8 кг/ч. Хотя содержание диоксида углерода в дымовых газах печей не высоко (порядка 10 %)

2.1.2 Процессы брожения

При производстве спирта на заводах получается большое количество отходов в виде барды и почти чистой газообразной углекислоты 100 %-ной концентрации. Процесс брожения глюкозы и фруктозы, в результате которого получается спирт и углекислота, выражается уравнением





Согласно этому уравнению из 180 кг сбраживаемого сахара теоретически получается 92 кг спирта и 88 кг углекислого газа, или каждый килограмм спирта дает 0,956 кг углекислого газа. Практически эти количества не получаются из-за наличия второстепенных реакций и неполноты процесса брожения, тем не менее количества углекислоты и спирта обычно бывают почти равными. На крупных спиртовых заводах для сбраживания растворенного в бражке сахара применяют герметически закрытые бродильные чаны емкостью 180 —200 м³. Крышки этих чанов снабжены стеклянными окнами, позволяющими наблюдать за ходом реакции. Период полного брожения в каждом чане продолжается от 40 до 60 часов. Выделение углекислого газа начинается постепенно (период предварительного брожения), затем достигает максимальной интенсивности (период главного брожения) и постепенно ослабевает (период дображивания). В начальный период брожения получающаяся углекислота содержит большое количество воздуха, и поэтому ее выпускают по трубопроводу в атмосферу. После того как воздух полностью удален из бродильного чана, углекислоту под давлением 100 —150 мм вод. ст. направляют по трубопроводу в газометр, из которого ее непрерывно подают в очистительную систему. Обычно в газометр направляют только тот газ, который образуется в период главного брожения. Для того чтобы подача углекислоты в очистительную установку была равномерной и непрерывной, бродильные чаны включают в работу с интервалами. Очистка углекислого газа спиртового брожения от пахучих примесей (сивушного масла, альдегидов и пр.) осуществляется:

- адсорбцией примесей путем поглощения их адсорбентами (активированным углем и силикагелем);

- химической обработкой сырого газа с целью окисления вредных примесей, с последующим удалением продуктов окисления соответствующими поглотителями.

Вопросами очистки углекислоты спиртового брожения для производства сухого льда начали заниматься еще в 1932 г. Испытание первой углекислотной установки при Мироцском спиртовом заводе подтвердило правильность результатов экспериментальных работ в отношении применения для очистки углекислого газа брожения раствора марганцовокислого калия. При этом было установлено, что расход этого окислителя не превышает 100 г 0,6%-ного раствора на 1 т углекислоты. На основании этих данных была разработана технологическая схема производства сухого льда на базе использования углекислоты спиртового брожения. Эта схема была положена в основу проектирования ряда крупных заводов сухого льда. Сырой газ из каждого бродильного чана через спиртоловушку поступает в общий газовый трубопровод, через который он попадает в абсорбер, орошаемый циркуляционной водой при помощи насоса. В нем газ подвергают предварительной промывке, причем значительную часть спирта, содержащегося в газе, растворяют в промывной воде. Насыщенную спиртом воду периодически перекачивают в спиртовую установку, где ее дистиллируют или используют для заправки бродильных чанов. Предварительно промытый углекислый газ через брызгоуловитель поступает в газометр, а оттуда засасывается и сжимается до 0,25-0,3 МПа одноступенчатым компрессором. «Сжатый газ, пройдя межступенчатый холодильник и маслоотделитель, направляется последовательно в абсорбер с раствором перманганата калия и в абсорбер с водой или раствором соды. В первой происходит окисление всех вредных примесей, содержащихся в диоксиде углерода, а во второй — отмывка газа от продуктов окисления. После каждого абсорбера газ проходит брызгоуловитель. Затем диоксид углерода охлаждают до минимально возможной температуры в аппарате воздушного охлаждения и направляют в осушитель, наполненный безводным

цеолитом или активированным углем. После осушки газ проходит в адсорбер с активированным углем, в которой он окончательно освобождается от пахучих примесей и продуктов окисления» [29]. Адсорберы с хлористым кальцием и с активированным углем целесообразно сдвигать, чтобы без нарушения процесса очистки углекислоты производить их перезарядку. «Окончательно очищенный диоксид углерода поступает в компрессорную установку для сжатия и сжижения и затем для превращения в твердое состояние» [29]. Для первичного сжатия газа вместо компрессора можно использовать ротационный компрессор или водокольцевой воздушный насос, при помощи которых газ можно сжать до 0,1-0,15 МПа. На мелких установках очистительную аппаратуру можно устанавливать после первой и второй ступеней сжатия трехступенчатого углекислотного компрессора. Углекислоту спиртового брожения получают в больших количествах и на пивоваренных заводах, где она может быть использована для изготовления газированных напитков. На каждый гектолитр пива можно получить 3—5 кг углекислого газа. Реакция образования углекислоты та же, что и на спиртовых заводах, но при брожении пивного сусла происходят побочные реакции, в результате которых образуются такие примеси, как уксусная и янтарная кислоты, глицерин, эфиры и фурфурол. В углекислом газе брожения пивного сусла содержится также сероводород, образующийся из протеинов ячменя и солода. Очистка углекислоты пивоваренных заводов производится по технологической схеме, применяемой на спиртовых заводах, с учетом большего расхода химикатов. Углекислый газ спиртового брожения получают и на лесогидролизных заводах, где спирт производят из древесины. Организация производства жидкой углекислоты и сухого льда при пивоваренных и лесогидролизных заводах имеет то преимущество, что эти заводы, как правило, строят в крупных городах (в пунктах потребления углекислоты). Внедряемые в производство на спиртовых заводах новые методы непрерывной тепловой обработки сырья при пониженных температурах и давлениях открывают возможность значительного

упрощения технологии и дальнейшего снижения себестоимости сухого льда, получаемого из углекислоты спиртового брожения [29].

Выделенный из газов брожения очищенный CO_2 закачивают в баллоны или сжижают и направляют потребителям. Таким образом спиртовые производства диверсифицируют свои доходы.

2.1.3 Процесс разложения карбоната кальция

Карбонаты магния и кальция, имеющиеся в природе в огромных количествах, содержат большое количество диоксида углерода. Известняк, мрамор, мел, мергели (известняк с глиной) и другие, являющиеся карбонатами кальция, могут содержать до 44% по массе диоксида углерода. Магнезит содержит до 52% по массе углекислого газа. Получение углекислого газа из карбоната кальция при воздействии на него кислотами было одним из первых промышленных способов его производства, который до сих пор еще находит применение в лабораторных условиях. Развитие строительной отрасли требует все большего производства строительных материалов. Основным является цемент. Для его производства природные карбонаты обжигаются в барабанных печах. Причем при разложении карбонатов помимо соответствующих оксидов получают в качестве побочного продукта соразмерные количества диоксида углерода, который так же может быть использован как химическое сырьё.



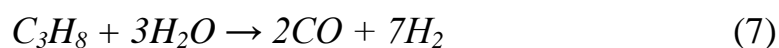
Дымовые газы, получающиеся в печах для обжига извести, содержат до 40 % CO_2 по объему и являются сравнительно хорошим источником сырья для промышленного производства углекислоты во всех ее агрегатных состояниях. Выделение чистого диоксида углерода из дымовых газов печей цементной промышленности производится по той же технологической схеме,

что и при использовании углекислого газа из дымовых газов, образующихся при сжигании углеводородного топлива в печах энергетических и химических установок. В этом случае дымовые газы используют не из парового котла, а из обжигательной печи. Так как они содержат большой процент углекислого газа, то при одной и той же производительности требуется менее громоздкая химическая аппаратура. Дымовые газы цементных обжигательных печей часто содержат высокий процент углекислого и являются потенциальным источником сырья для его выделения.

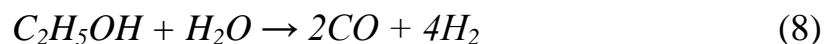
2.1.4 Процесс риформинга углеводородного сырья

«Водород H_2 требуется промышленности, прежде всего, для его использования в процессе производства аммиака NH_3 (процесс Хабера, каталитическая реакция водорода и азота); аммиак же нужен для производства минеральных удобрений и азотной кислоты. Водород можно производить разными способами, в том числе и любимым экологами электролизом воды - однако, к сожалению, на данное время все способы производства водорода, кроме реформинга углеводородов, являются в масштабах крупных производств абсолютно экономически неоправданными - если только на производстве нет избытка «бесплатной» электроэнергии» [1], [10]. Поэтому, основным способом производства водорода, в процессе которого выделяется и углекислый газ, является паровой риформинг метана: при температуре порядка $700...1100^{\circ}C$ и давлении $3...25$ бар, в присутствии катализатора, водяной пар H_2O реагирует с метаном CH_4 с выделением синтез-газа (процесс эндотермический, то есть идет с поглощением тепла):

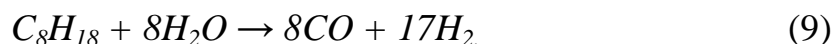
Аналогичным образом паровому риформингу можно подвергать пропан:



А также этанол (этиловый спирт):



Паровому риформингу можно даже фракции первичной переработки нефти. Нефть содержит сотни органических соединений. Для примера приведены уравнения парового риформинга толуола и октана [11].



«Итак, в процессе парового риформинга того или иного углеводородного топлива получен водород и оксид углерода CO. На следующем этапе процесса производства водорода, угарный газ в присутствии катализатора подвергается реакции перемещения атома кислорода O из воды в газ CO окисляется в CO₂, а водород H₂ выделяется в свободной форме» [14]. Реакция экзотермическая, при ней выделяется порядка 40,4 кДж/моль тепла:

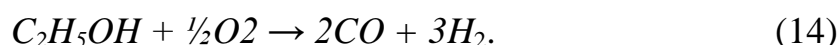
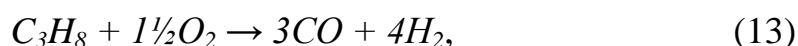
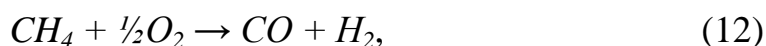


«В условиях промышленных предприятий, выделяющийся при паровом риформинге углеводородов диоксид углерода легко изолировать и собрать. Однако, CO₂ в этом случае является нежелательным побочным продуктом, простой свободный выпуск его в атмосферу, хотя и является сейчас преобладающим путем избавления от CO₂, нежелателен с экологической точки зрения, и некоторыми предприятиями практикуются более «продвинутое» методы, такие как, например, закачивание CO₂ в нефтяные месторождения со снижающимся дебетом или закачивание его в океан» [17].

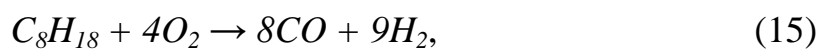
«Порядка 95% промышленно производимого в мире водорода производится вышеописанным способом парового реформинга углеводородного топлива, прежде всего метана CH_4 , содержащегося в природном газе. Кроме парового реформинга, из углеводородного топлива с довольно высокой эффективностью можно получать водород и способом частичного окисления, когда метан и другие углеводороды реагируют с недостаточным для полного сжигания топлива количеством кислорода (напомним, что в процессе полного сжигания топлива, кратко описанным чуть выше, получается углекислый газ CO_2 и вода H_2O . При подаче же меньшего, чем стехиометрическое, количества кислорода, продуктами реакции преимущественно являются водород H_2 и монооксид углерода, он же угарный газ CO ; в небольших количествах получают и углекислый газ CO_2 , и некоторые другие вещества. Так как обычно, на практике, этот процесс проводят не с очищенным кислородом, а с воздухом, то как на входе, так и на выходе процесса имеется азот, который в реакции не участвует» [34], [35].

Частичное окисление является экзотермическим процессом, то есть в результате реакции выделяется тепло. Частичное окисление, как правило, протекает значительно быстрее, чем паровой реформинг, и требует меньшего по объему реактора. Как видно на примере приведенных ниже реакций, изначально частичное окисление производит меньше водорода на единицу топлива, чем получается в процессе парового реформинга» [39].

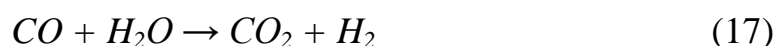
Реакция частичного окисления метана, пропана, этанола:



Частичное окисление бензина на примере изооктана и толуола, из более чем ста химических соединений, присутствующих в бензине:



Образуемый в процессе каталитического парового риформинга монооксид углерода, если требуется удаление углеродсодержащих соединений из синтез-газа, можно перевести в форму диоксида углерода с получением дополнительного моля водорода по уравнению равновесия водяного газа

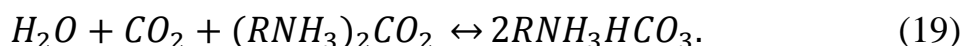


2.2 Выделение CO_2 из газовых смесей

2.2.1 Абсорбционные технологии

Существует две группы процессов в которых реализуется абсорбционное поглощение диоксида азота из газовых смесей. Это очистка природного газа от кислых газов и очистка синтез-газа производства аммиака. Для первой группы процессов основной акцент делается на очистку от сероводорода, очистку от CO_2 ведут в случае если в схеме предполагается конденсации метана и этана. Процесс синтеза аммиака по составу газа, подвергаемого очистке, более схож с дымовыми газами. Поэтому рассмотрим более подробно его.

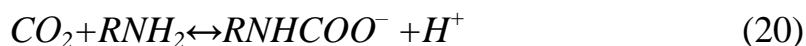
«На агрегатах синтеза аммиака реализуются две стандартные схемы выделения CO_2 из продуктов конверсии природного газа: этаноламинная (АМ-76) и с применением раствора поташа (Кемико). Первый способ описывается двумя основными химическими реакциями:



Уравнения (18) и (19) представляют собой упрощенную модель поглощения углекислого газа этаноламинами, конечными продуктами которого являются карбонаты и бикарбонаты этаноламмония.

При температуре 35-45 °С эти реакции идут впра-во (абсорбция), а при температуре 105 °С и выше – справа налево (десорбция).

Детальное рассмотрение механизма взаимодействия CO_2 с этаноламинами позволяет установить, что при сравнительно небольших степенях карбонизации ($\alpha < 0,5$ моль CO_2 на моль производного моноэтаноламина) реакция протекает с образованием замещенной карбаминовой кислоты:



При этом в водном растворе мгновенно устанавливается кислотно-основное равновесие:



Конечным продуктом реакций (с) и (d) становится карбамат следующего строения:



Суммарную реакцию взаимодействия CO_2 с молекулой этаноламина по карбаматному механизму можно записать в виде» [14]:



где γ — степень диссоциации карбаминовой кислоты.

«С целью повышения эффективности выделения диоксида углерода из газовых смесей, на большинстве предприятий по производству минеральных удобрений проведена замена моноэтаноламина на метилдиэтаноламин (МДЭА). При этом сокращаются расходные нормы сырья и энергоносителей на выпуск продукции» [22], [24].

«Второй распространенный способ очистки аммиака от диоксида углерода связан с использованием водного раствора поташа преимущественно на агрегатах типа Кемико. Он описывается следующей кинетической моделью:



При температуре 45-55 °С реакция идёт вправо, т.е. наблюдается абсорбция CO_2 ; при температуре 102 °С и выше – влево (десорбция).

Параллельно с данной реакцией протекает электролитическая диссоциация K_2CO_3 и $KHCO_3$, описываемая следующими уравнениями:



Первая ступень гидролиза характеризуется существованием равновесия между ионами CO_3^{2-} и HCO_3^- , а вторая – между ионами HCO_3^- и молекулами H_2CO_3 .

Для повышения эффективности процессов абсорбции и десорбции в раствор поташа для его активации добавляются диэтаноламин и ингибитор

коррозии V_2O_5 . Указанные компоненты в водном растворе имеют следующее содержание: K_2CO_3 – 24-30 % масс.; диэтаноламин – 2,0-3,5 % масс. ; V_2O_5 – не менее 0,4 % масс. (раствор Бенфилд)» [25].

Опыт эксплуатации крупнотоннажных агрегатов синтеза аммиака позволяет сделать следующие заключения по закономерностям процесса очистки от CO_2 .

«Количество образующегося на предприятии диоксида углерода составляет девять миллионов тн/год, из которых лишь 36 % может быть вовлечено в производственный процесс. Фактическое использование на сегодняшний день равно 11 %, остальное количество газа выбрасывается в атмосферу.

Наряду с рассмотренным случаем существует немало предприятий, на которых диоксид углерода является остродефицитным продуктом и извлекается из дымовых газов.

При реализации данного процесса возникает ряд трудностей:

Единственным экономичным способом извлечения CO_2 из дымовых газов в этих условиях является использование водных растворов абсорбентов, например, моноэтаноламина (МЭА) и других первичных аминов, а также новых разработанных на их основе сорбентов.

Высокими являются затраты теплоты на регенерацию растворов абсорбентов, которые определяются их свойствами.

С учётом перечисленного важным при извлечении из дымовых газов диоксида углерода и получении товарного продукта является подбор абсорбента, позволяющего значительно улучшить технико-экономические показатели установок в целом» [25].

«По мнению ведущих фирм несомненный интерес представляют МЭА-растворы. Снижение коррозии при поглощении дымовых газов происходит при содержании МЭА в растворе 15-20% масс. В случае увеличения концентрации абсорбента в растворе, например, до 30% масс., наблюдается уменьшение расхода тепла на регенерацию раствора. Поэтому наиболее

важным эксплуатационным показателем процесса является низкий расход тепловой энергии на регенерацию абсорбента при сохранении всех прочих характеристик [14]. Компания ABB Lummus Global внедрила технологию Кегг-МсСее MEA на четырех установках, использующих 15-20 % масс. МЭА для извлечения CO₂ из дымовых газов, образующихся при сжигании угля. Мощность данных технологических линий составляет от 720 до 780 т/сут.

Одним из примеров использования раствора с содержанием МЭА 25-30% масс. является предприятие Bridgeport CO₂ plant, применившее технологический процесс Amine Guard™. В настоящее время способ апробирован на сотнях промышленных установок. В качестве поглотительного раствора используется UCARSOL™, который распространяется по лицензии компании UOP. К достоинствам технологии можно отнести тот факт, что абсорбционный процесс осуществляется при атмосферном давлении и на дымовом газе, практически не содержащем кислорода.

При общей концентрации аминов в смеси 30% масс. наиболее предпочтительной оказалась смесь МДЭА/МЭА в следующих соотношениях 27,3; 25,5 и 23,7 % масс. В присутствии воды диоксид углерода способен взаимодействовать и с метилдиэтаноломином с образованием соответствующего бикарбоната

В случае использования смеси МЭА и МДЭА влиянием последнего на скорость взаимодействия моноэтаноламина с CO₂ можно пренебречь. По указанной причине приведённые кинетические уравнения можно использовать и для смеси этаноламинов.

Одним из наиболее перспективных разработок извлечения CO₂ из дымовых газов является процесс Econamine FG, разработанный компанией Dow Chemical.

В качестве основного источника CO₂ при его реализации специалисты рассматривают дымовые газы теплоэлектростанций, использующих

различные виды топлива, например, уголь, или газотурбинных установок, работающих на природном газе» [6].

Типичный диапазон производительности абсорберов по извлечению CO_2 из дымовых газов, использующих «Econamine FG»-технология, составляет от 90 до 1000 т/сут. При необходимости мощность установок может быть повышена до 4600 т/сут. (переработка дымовых газов, образующихся при сжигании угля), или до 2400 т/сут. CO_2 из дымовых газов, являющихся продуктами сгорания природного газа.

2.2.1 Адсорбционные технологии

В силу своей специфики адсорбционные методы для выделения диоксида углерода в промышленных масштабах из технических газов не применяются. Дело в том, что общепринятый адсорбционно-десорбционный цикл эффективно применяется лишь для удаления малых концентраций компонентов газовых смесей. Если касаться CO_2 , то это актуально для узких областей техники. Так методом адсорбции, в комбинации с более производительными методами, удаляются примеси CO_2 в технологических процессах где он является каталитическим ядом, например, синтез аммиака. Газовые смеси, содержащие CO_2 , чаще всего содержат и воду, которая конкурирует с диоксидом углерода при заполнении поверхности адсорбента. На данный момент существует большое количество микропористых материалов, способных адсорбировать углекислый газ, однако абсолютное большинство таких материалов обладают неспецифической адсорбцией и под действием воды сильно снижают свою сорбционную емкость вплоть до структурного разрушения материала. Адсорбция хорошо себя показывает в установках очистки газовых сред малых и средних производительностей, при использовании цеолитов, в качестве адсорбента. Как обсуждалось ранее, для промышленной переработки предпочтительны газы с достаточно высоким содержанием углекислого газа, переработка которых методом адсорбции сопряжена с рядом технологических трудностей. Недостаточная поглотительная способность и селективность распространенных

адсорбентов, сложность обслуживания, металлоемкость оборудования не позволяют применять метод адсорбции для обработки больших объемов CO_2 -содержащих газов, высокой концентрации.

В то же время одним из довольно перспективных методов разделения компонентов газов смесей является короткоцикловая адсорбция или адсорбция со сдвигом давления.

«Свойства системы, совокупно отражаемые в параметре K – коэффициенте распределения, оказывают определяющее влияние на тип адсорбционного процесса. Если коэффициент распределения в системе адсорбент-адсорбат мал и его значение не превышает $1,5 \cdot 10^2$, то переработку потока нельзя осуществить с помощью процессов, основанных на применении тепла как регенерирующего начала. Очистку и разделение таких потоков проводят с помощью безнагревных методов.

Но парадокс возникновения безнагревных процессов заключается в том, что они вначале были предложены для осушки газов. Коэффициент распределения в системе вода – гидрофильный адсорбент примерно равен $1,5 \cdot 10^4$ и для выполнения этой операции широко использовался и продолжает использоваться метод с прямым вводом тепла с теплоносителем – газом. Возможность осуществления безнагревного процесса осушки казалось сомнительной. Однако Скарстром - изобретатель метода доказал, что такой процесс возможен. Его доказательства даны в виде двух ограничений: на продолжительность стадий безнагревного процесса и на количество очищенного газа, направляемого на регенерацию адсорбента. Схема потоков в процессе Скарстрема приведена на рисунке 11.

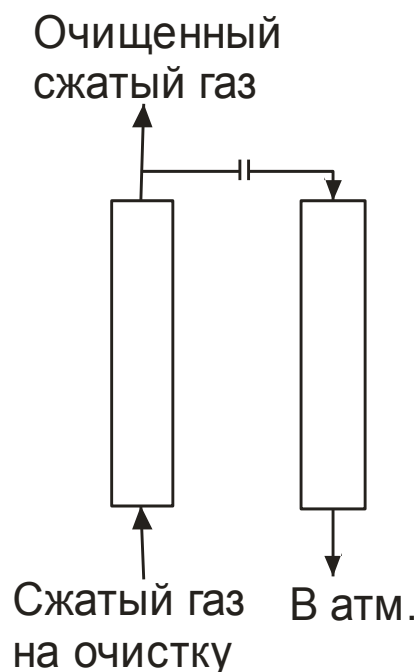


Рисунок 11 - Схема потоков в безнагревном процессе осушки газов.

Согласно схеме, подлежащий осушке газ под давлением пропускают через один из адсорберов, содержащий адсорбент-осушитель. Осушенный газ выводят из адсорбера и разделяют на два потока. Первый из них под давлением направляют потребителю. Второй поток дросселируют до более низкого давления и противоточно вводят во второй адсорбер и только за счет продувки (т.е. без применения тепла) регенерируют находящийся в нем адсорбент. Потоки газов в адсорберах периодически переключают» [44].

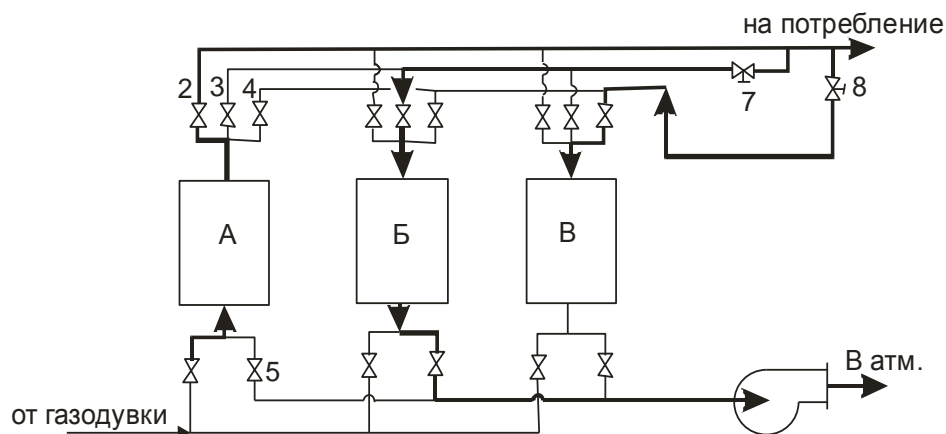
Ключевым моментом в организации процессов адсорбции является продолжительность прямого и обратного процессов. В стандартной схеме адсорбции стадия собственно адсорбции длится до того времени пока адсорбент не насыщается адсорбтивом. Причем адсорбент насыщается не одновременно всем объемом, а послойно. Тепло адсорбции адиабатически поглощается потоком очищаемого газа. Причем тепловая волна по газовому потоку движется быстрее волны адсорбции. При насыщении последнего слоя наблюдает проскок адсорбтива. Тогда начинается стадия регенерации. Процесс регенерации обычно ведут при помощи потока горячего газа,

свободного от адсорбтива. Тепло газа регенерации компенсирует потери тепла адсорбции понесенные в прямом процессе.

«В безнагревном процессе возможность такой компенсации отсутствует, так как на регенерацию подают поток с температурой, практически не отличающейся от температуры осушаемого газа. Следовательно, для того, чтобы процесс с безнагревной регенерацией был возможен, необходимо как-то избежать потерь тепла с потоком осушенного газа на стадии адсорбции. Такая возможность имеется: до тех пор, пока нагретый теплом адсорбции поток, не достигнет замыкающих слоев адсорбента, потери тепла будут отсутствовать. Тепло адсорбции остается в слое и при противоточной продувке осушенным газом будет использовано для регенерации адсорбента – для десорбции ранее поглощенной воды» [44].

В качестве аналога технологии для разделения дымовых газов можно выбрать процесс получения чистых сред. Такие процессы применяются в различных отраслях промышленности в металлургии и машиностроении, в которых бескислородная среда предотвращает окисление расплавленного или раскаленного металла. Обычно бескислородный газ получают сжиганием природного газа при стехиометрической подаче топлива и воздуха в печь. Топочные газы, образующиеся в ходе такого сжигания, содержат около 12 % диоксида углерода, небольшие количества водорода и азот в качестве основного компонента. Газ насыщен парами воды. Перед потреблением его очищают от воды (остаточное влагосодержание - 60 °С по точке росы) и диоксида углерода (остаточное содержание 0,01 % и менее). Обе эти операции осуществляют за один проход в короткоцикловой адсорбционной установке.

На рисунке 12 приведена технологическая схема установки короткоцикловой адсорбции и циклограмма ее работы.



А	Адсорбция	Регенерация	Заполнение	А
Б	Регенерация	Заполнение	Адсорбция	Р
В	Заполнение	Адсорбция	Регенерация	З

А, Б, В – адсорберы, 1(А-В) – 5(А-В) – клапаны, 6 – вакуум-насос, 7,8 – вентили для подачи очищенного газа на обратную продувку и заполнение.

Рисунок 12 - Установка для получения защитного газа и циклограмма ее работы

Часто применяют многокорпусные установки, очистка в которых идет при атмосферном давлении, а регенерация адсорбента – под вакуумом. Известны также установки напорно-вакуумного типа (адсорбция под давлением, регенерация в вакууме).

Продуктом технологии, которая была описана выше, в сущности, является азот. Поэтому в качестве адсорбента стремятся применять адсорбент, который хорошо поглощал бы воду и диоксид углерода, но не поглощал бы азот. Этим требованиям лучше других адсорбентов, хотя и не в полном объеме, отвечает цеолит NaA.

В некоторых областях техники, в частности в области получения защитных газов, разделения воздуха и разделения некоторых газовых смесей установки короткоциклового адсорбции конкурируют, а иногда и превосходят

установки организованные на других принципах. Применительно к разделению дымовых газов данная технология имеет ограничения по точке росы разделяемых газов, температуре и по технико-экономическим показателям в связи большими объемами разделяемых смесей.

2.2.3 Мембранные технологии

Процессы мембранного разделения смесей осуществляются с помощью полупроницаемых мембран. Движущей силой мембранного процесса может быть: градиент химического (для незаряженных частиц потока) или электрохимического (для заряженных частиц потока) потенциала, а также градиент фактора, определяющего скорость данного процесса (давление, температура и т.д.).

Выделение диоксида углерода из дымовых газов Одним из наиболее активно развивающихся направлений, где мембранная технология газоразделения может быть успешно применена является выделение диоксида углерода (CO_2) из дымовых газов теплоэлектростанций. Наиболее перспективной альтернативой традиционной технологии выделения диоксида углерода – химической сорбции с использованием аминоспиртов являются технологические решения на основе мембранного газоразделения, так как эти процессы характеризуются энергоэффективностью, простотой масштабирования, экологичностью и возможностью «настройки» процесса за счет подбора наиболее эффективных мембран и варьирования конфигураций мембранных аппаратов. Можно сравнить различные варианты организации данных процессов. Три этих процесса сравнивались по энергопотреблению, чистоте выделяемого CO_2 и степени его выделения из дымовых газов. Авторами были установлены следующие граничные условия, в рамках которых производилось сравнение вышеобозначенных процессов: степень выделения $\geq 75\%$, чистота выделяемого $\text{CO}_2 \geq 95\%$, и производительность равная 1 т/ч . на входе в блок выделения CO_2 Очевидно, что из-за низкого содержания диоксида углерода в питающей смеси, одностадийные разделительный процесс не обеспечивает

необходимого концентрирования CO_2 в потоке пермеата. В связи с этим рассматривались многостадийные конфигурации аппаратов.

В ходе этого исследования была проведена оценка взаимного влияния энергопотребления на выделение тонны CO_2 , общей площади мембран, степени выделения, и чистоты CO_2 . Было обнаружено наличие четкой взаимосвязи между степенью выделения диоксида углерода, общим энергопотреблением и площадью мембран, а именно, увеличение площади мембран обеспечивает более высокую степень выделения продукта, снижая, при этом, общее энергопотребление системы, и наоборот. Авторы так же отмечают, что отношение давлений в полостях высокого и низкого давления не должно превышать 10, чтобы избежать повреждения мембран и чрезмерной нагрузки на компрессионные и вакуумные узлы системы, так как, в основном, именно эти компоненты установки вносят вклад в общее энергопотребление. В соответствии с этими рекомендациями давление на входе в аппарат (т.е. в полостях высокого давления мембранных модулей) было установлено на уровне 0,15 МПа, а в подмембранном пространстве уровень вакуума соответствовал 0,015 МПа. Для оценки общего энергопотребления системы был выполнен анализ 3 вариантов работы установки: с компримированием и вакуумированием, только с компримированием, только с вакуумированием. В итоге было отмечено, что для достижения минимальных значений, как для площади мембран, так и для энергопотребления необходимо использование обоих устройств. При этом, сравнивая энергопотребление в случае использования только одного из этих узлов, наблюдается существенная разница в значении этого параметра. Таким образом, использование только вакуумного насоса существенно снижает общую нагрузку. Важно отметить, что энергопотребление установки оценивалось в зависимости от степени выделения диоксида углерода, и при низких значениях этого параметра (до 40 %) использование компрессора требует от 10 ГДж/т, что приблизительно в 5 и 33 раза превышает энергопотребление при компримировании и вакуумировании и только

вакуумировании соответственно. При этом разница в энергопотреблении снижается с ростом степени выделения. От 75 % степени выделения энергопотребление при работе установки с компримированием и вакуумированием приближается к значению энергопотребления с использованием только вакуумного насоса (~1,3 и 0,7 ГДж/т), в то время как вариант с использованием компрессора приводит к потреблению ~5,1 ГДж/т. Наиболее выгодной конфигурацией с точки зрения энергозатрат, площади мембраны и чистоты выделяемого CO₂ является двухмодульная конфигурация. Кроме того, так как для реализации процесса разделения в таком аппарате требуются только два мембранных модуля, что подразумевает минимизацию габаритов и снижение капитальных и эксплуатационных расходов. Несмотря на то, что такой аппарат обеспечивает меньшую степень выделения (75,2 против 79 и 84,6 %), его использование сокращает энергопотребление (2,88 против 3,48 и 3,99 ГДж/т). Трехмодульная конфигурация (2) обеспечивает высокую степень выделения (84,6%), но для нее требуется один дополнительный вакуумный насос, что увеличивает стоимость процесса с точки зрения энерго- (3,48 ГДж/т) и капитальных затрат. Трехступенчатая конфигурация требует больше энергии (3,99 ГДж/т), чем две другие конфигурации, но при этом общая площадь мембран меньше, чем у иных конфигураций, что приводит к снижению стоимости мембран и экономии места. Кроме того, эффективность процесса может быть повышена за счет увеличения содержания CO₂ в отбираемом потоке. Однако было показано, что рост содержания диоксида углерода в пермеате второго модуля достигается за счет существенного увеличения энергопотребления, например при чистоте CO₂ 96,7 % энергопотребление составляет 2,88 ГДж/т, в то время как при содержании CO₂ ≥99 %, энергопотребление равно ~10 ГДж/т. В соответствии с этими зависимостями, содержание диоксида углерода 95 % является удовлетворительным компромиссом между чистотой продукта и энергопотреблением разделительного аппарата. В результате сравнения трех

процессов (мембранное газоразделение, химическая абсорбция и адсорбция при переменной температуре) было обнаружено, что мембранный аппарат характеризуется наименьшим энергопотреблением 2,88 ГДж/т, в то время как химическая абсорбция расходует 3,85 ГДж/т, а адсорбция при переменной температуре 3,25 ГДж/т при степени выделения $\geq 75\%$ и производительности ≥ 1 т/ч. При этом важно отметить, что метод мембранного газоразделения обеспечивает наименьшую степень выделения (75,2 против 79 и 77% соответственно), а применяя метод химической абсорбции достигается чистота CO_2 равная 99,1 %, в то время как для достижения такой же чистоты методом мембранного газоразделения требуется затратить ~ 10 ГДж/т. В работе [9] был рассмотрен ряд двухмодульных мембранных аппаратов для выделения диоксида углерода из дымовых газов теплоэлектростанций с точки зрения энергетических затрат и стоимости выделения единицы продукта. Исследование включало в себя два основных этапа. Сначала, было проанализировано влияние газотранспортных характеристик мембран на их общую требуемую площадь для достижения цели по чистоте выделяемого диоксида углерода – 95 % и приемлемой степени выделения в сочетании с оценкой различных параметров процесса, компонентов системы и расположения мембран. На втором этапе анализировалось влияние изменения этих параметров на стоимость выделяемого CO_2 . При этом особое внимание уделялось корреляции между газотранспортными характеристиками мембран (проницаемость и селективность) и параметрами процесса (потребление энергии и стоимость выделяемого диоксида углерода). Исследование проводилось на примере разделения бинарной газовой системы, состоящей из азота и диоксида углерода, с содержанием CO_2 14 %. В качестве характеристик газоразделительной мембраны были выбраны величины проницаемости и селективности, продемонстрированные полимером Pebax™ [9]: селективность для системы CO_2/N_2 равна 43, проницаемость по CO_2 равна 185,2 GPU. Моделирование процесса выделения диоксида углерода

проводили на примере различных конфигураций двухмодульного мембранного аппарата, которые можно обобщить в две группы: конфигурации с каскадной организацией потоков, и конфигурации с последовательным соединением мембранных модулей. На основе этих двух основных концепций, для создания движущей силы для каждой мембраны, был разработан матричный план возможных расположений компрессора и вакуумного насоса. Цель исследования состояла в определении изменения потребления энергии при изменении расположения компрессора и вакуумного насоса. Для сравнения различных вариантов были унифицированы некоторые параметры: компрессоры и вакуумные насосы имеют давление 0,8 и 0,003 МПа соответственно; второй компрессор – 1,6 МПа. Поток питающей смеси составляет 100 м³/ч, а степень выделения CO₂ равна 70%. Конфигурации с каскадной организацией потоков способствуют более высокой чистоте выделяемого CO₂ с сохранением степени выделения продукта. Такой вариант по принципу организации модулей и потоков аналогичен одностадийному мембранному аппарату, который хоть и потребляет меньше энергии по сравнению с другими вариантами конфигураций, но не обеспечивает достижения желаемой чистоты CO₂. В соответствии с задачами этого исследования, в дополнение к чистоте продукта и степени выделения, важным критерием является энергопотребление установки. Следует отметить, что из полученных результатов видно, что существует тенденция к достижению компромисса между энергопотреблением и площадью мембраны [7], [8].

Для дальнейшего исследования мембранных процессов для выделения CO₂ из дымовых газов теплоэлектростанций [9], была выбрана конфигурация с каскадной организацией потоков АЗ, так как такой аппарата обеспечивает высокую чистоту продукта (90 %) при сохранении необходимой степени выделения CO₂ (не менее 70 %). Для первого мембранного модуля были выбраны два уровня вакуума, 0,003 и 0,01 МПа. Варьируя степень выделения CO₂ в аппарате: 50 %, 70 % и 90 % было

проведено исследование для изучения влияния уровня давления во втором мембранном модуле на энергопотребление, чистоту CO_2 и площадь мембраны.

Было показано, что увеличение давления во втором мембранном модуле способствует росту чистоты, выделяемого CO_2 , однако, при этом наблюдается увеличение потребляемой энергии. Так же было установлено, что площадь мембраны в первом модуле должна всегда превышать площадь второго модуля. Увеличение степени выделения продукта (до 90 %) приводит к падению чистоты CO_2 , а также растет требуемая площадь мембраны, что в результате сводится к росту энергопотребления установки. Кроме того, было обнаружено, что энергопотребление, площадь мембраны, чистота CO_2 и степень выделения зависят, главным образом, от эффективности разделения первого модуля, в то время как второй мембранный модуль служит, в основном, для дальнейшего обогащения потока пермеата первой ступени диоксидом углерода. Также было показано, что зависимость площади мембраны от степени выделения CO_2 (в диапазоне от 50 до 90 %) носит экспоненциальный характер. На основе полученных результатов, в рамках все той же работы [10] была предложена модификация конфигурации А3, заключающаяся в рециркуляции потока ретентата из второго модуля в точку ввода питающей смеси. За счет такой организации потоков достигается обогащение питающей смеси диоксидом углерода, что способствует достижению 95 % содержания CO_2 в отбираемом потоке. Для оценки взаимного влияния параметров процесса выделения диоксида углерода было проведено исследование такой конфигурации при чистоте выделяемого продукта равной 95 %, и степенях выделения CO_2 50, 70 и 90 %. Уровень вакуума в подмембранном пространстве первого модуля поддерживался на уровне 0,003 и 0,01 МПа. Так же, как и в предыдущем случае, изучалось влияние уровня давления во втором мембранном модуле на общее энергопотребление, требуемую площадь мембраны, а также на рециркуляционный поток, оценивающийся, как отношение потока ретентата

из второго мембранного модуля к потоку питающей смеси. В результате этого исследования было обнаружено, что для достижения высокой степени выделения продукта (до 90 %) при сохранении желаемой чистоты продукта равной 95 % необходимо повышение энергозатрат установки в соответствии с площадью мембраны и рециркуляционным потоком. При снижении нагрузки на вакуумный насос (т.е. при уровне вакуума 0,01 МПа) для сохранения степени выделения на уровне 90 % необходимо многократное увеличение площади мембраны, в сравнении с 50 и 70 % степенями выделения продукта. Таким образом, можно сделать вывод что рекомендуемая степень выделения продукта, при использовании аппарата такой конфигурации, составляет 70 %. В итоге предложенная конфигурация мембранного аппарата была сравнена с традиционно-применяемой технологией выделения диоксида углерода – химической абсорбцией с использованием аминоспиртов. Сравнение производилось с точки зрения энергозатрат на тонну диоксида углерода. Для мембранного аппарата были выбраны следующие условия проведения процесса: вакуум в полости низкого давления первого модуля был равен 0,003 и 0,01 МПа, степень выделения составляла 50, 70, 90 % (за исключением случая 0,001 МПа вакуум и 90 % степень выделения), поток питающей смеси 100 м³/ч. В результате сравнения этих двух процессов было показано, что метод мембранного газоразделения обеспечивает выделение диоксида углерода чистотой 95 % при всех рассмотренных степенях выделения продукта с меньшими энергозатратами. В случае реализации процесса при 90 % степени выделения и вакууме 0,003 МПа показатели энергозатрат приближаются к значениям процесса химической абсорбции, но все еще не превышают их. Однако, важно отметить, что также, как и в ранее рассмотренной работе [8], выгода достигается при меньших значениях чистоты продукта (95 против 99 %). Этой же группой авторов [9] были предложены две конфигурации трехмодульных мембранных аппаратов [9], принципиальные схемы которых представлены на рисунке 8. Таким образом, обе конфигурации представляют

собой три мембранных модуля, два из которых соединены последовательно, а пермеат одного или обоих модулей является питающим потоком для третьего (каскадная организация потоков). При этом обе эти конфигурации оснащены рециркулирующим потоком ретентат из третьего модуля в точку ввода питающей смеси. Моделирование процесса выделения диоксида углерода из дымовых газов теплоэлектростанций с использованием этих трехмодульных конфигураций мембранных аппаратов проводилось при тех же условиях и характеристиках материала мембраны [9] за исключением давлений в полостях высокого и низкого давления мембранных модулей. Для конфигурации С1 давление было равно 0,4 и 1,6 МПа в полостях высокого давления первого и второго модулей соответственно и 0,02 МПа в полостях низкого давления первого и третьего модуля. Для конфигурации С2 давление было равно 0,4 и 0,8 МПа в полостях высокого давления первого и второго модулей соответственно и 0,02 МПа в полости низкого давления третьего модуля. В ходе исследования [9] оценивались энергозатраты на проведение процесса выделения диоксида углерода с фиксированными значениями по чистоте продукта равной 95 % и степенью его выделения равной 90 %, а также определялась требуемая площадь мембран для достижения таких показателей. Таким образом, для достижения тех же показателей по чистоте и степени выделения продукта конфигурация С2 потребляет 0,94 против 1,15 ГДж/т в случае использования конфигурации С1, однако требуемая площадь мембраны, напротив, для конфигурации С1 составляет 167,6 м², в то время как конфигурация С2 требует большей площади мембран, равной 217,9 м², что негативно сказывается на капитальных затратах для внедрения более энергоэффективной конфигурации. По результатам анализа этих работ [8] можно составить общую сравнительную таблицу для всех рассмотренных конфигураций мембранных аппаратов.

С точки зрения энергоэффективности наиболее подходящей конфигурацией для выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ, является конфигурация, работающая при рабочих давлениях компрессора и

вакуумного насоса 0,4 и 0,003 МПа соответственно. При этом площадь мембран, требующаяся для реализации процесса в такой конфигурации аппарата, более чем в 3,5 раза превышает площадь мембраны в конфигурации С2. Принимая во внимание, что энергозатраты на выделения диоксида углерода методом химической абсорбции, рассчитанные в работе [10] составляют 1,15 ГДж/т (с учетом энергозатрат на компримирование CO_2 до 11 МПа), а энергозатраты на компримирование газовой смеси CO_2/N_2 в соотношении 95/15 % до 11 МПа составляют 0,38 ГДж/т [10], то конфигурация 32 АЗ-І является единственным вариантом, обеспечивающим большую энергоэффективность, чем процесс химической абсорбции. Группой исследователей было выполнено всестороннее исследование мембранных аппаратов для выделения диоксида углерода из дымовых газов теплоэлектроцентралей [9]. В этой работе были предложены две конфигурации мембранных аппаратов. Принцип организации мембранных модулей в обеих рассматриваемых конфигурациях идентичен. В соответствии с приведенными схемами, питающая многокомпонентная смесь ($\text{N}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 73/11,6/11/4,4$ %) компримируется и подается на вход первого мембранного модуля. Поток ретентата первого модуля, обедненный парами воды и диоксидом углерода поступает на вход второго мембранного модуля, где происходит дальнейшее обеднение смеси по этим компонентам. Ретентат второго модуля, содержащий незначительное количество диоксида углерода сбрасывается в атмосферу, в то время как пермеат этого модуля рециркулируется и смешивается с питающей смесью или, смешиваясь с воздухом, поступает в камеру сгорания. Пермеат первого модуля, обогащенный парами воды и диоксидом углерода компримируется до 2,5 МПа и охлаждается до комнатной температуры, что позволяет отделить большее количество воды. Далее этот поток поступает в конденсатор, где в качестве нижнего продукта отбирается сжиженный диоксид углерода, готовый к дальнейшему компримированию до 14 МПа. Нескондесированный газ, преимущественно азот, содержащий малое количество диоксида

углерода, поступает на третий мембранный модуль, где реализуется дополнительное разделение с целью возврата несконденсированного диоксида углерода в колонну. Поток ретентата третьего модуля рециркулируется и подается на вход мембранного аппарата. В качестве характеристик газоразделительной мембраны были выбраны параметры мембраны MTR Polaris™ с высокой проницаемостью для диоксида углерода (более 1000 GPU) и селективностью CO₂/N₂ равной 50. Выбор мембраны обоснован рядом предварительных исследований, направленных на установление характеристики материала, вносящий основной вклад в определение эффективности процесса выделения диоксида углерода из дымовых газов теплоэлектроцентрали. В рамках предварительного исследования, посвященного исследованию влияния характеристик газоразделительных мембран на параметры и эффективность разделения, было выполнено моделирование процесса разделения на одностадийном мембранном аппарате. Авторами было показано, что при выборе мембраны для такого процесса основное внимание стоит уделять ее производительности (проницаемости по CO₂), нежели селективности, так как процесс выделения диоксида углерода из дымовых газов теплоэлектроцентралей ограничен возможностью создания высокого перепада парциальных давлений диоксида углерода через мембрану. Для сравнения и демонстрации влияния проницаемости и селективности мембраны, моделирование было проведено для мембраны MTR Polaris™ (характеристики приведены выше по тексту) и гипотетической мембраны А с проницаемостью 100 GPU и селективностью 200 для системы CO₂/N₂. Селективность была выбрана из рекомендаций, приведенных в работе [7]. Для сравнительного анализа использовалась влажная газовая смесь, идентичная по составу дымовым газам теплоэлектроцентрали, содержащая 11,6 % CO₂, 11 % H₂O и 4,2 % O₂ в азоте. Давление питающей смеси было установлено на уровне 0,2 МПа, а давление пермеата варьировалось. Степень выделения CO₂ поддерживалась постоянной и была равна 90 %. Моделирование показало, что при самом

низком, достижимом на практике, давлении в полости низкого давления – 0,02 МПа, разница в достигаемой чистоте CO₂ относительно невелика для двух этих мембран (MTR Polaris 45 %, Мембрана А 53 %). При этом анализируя площадь мембраны, необходимую для разделения этой смеси с сохранением степени выделения на уровне 90 % видно, что для мембраны А требуется колоссальная площадь мембраны (59×10^6 м²), в то время как мембрана MTR Polaris™ позволяет реализовывать такой процесс при использовании 2.1×10^6 м² мембраны. Таким образом, в то время как высокоселективная мембрана дает небольшой прирост в чистоте выделяемого CO₂, огромная разница в площади мембраны (и капитальных затратах) явно благоприятствует мембранам с высокой проницаемостью и средней селективностью. Кроме того, мембрана MTR Polaris™ была сравнена с гипотетической мембраной В с проницаемостью по CO₂ 1000 GPU и селективностью 200 для системы CO₂/N₂. В рамках этого сравнения было обнаружено, что при соблюдении всех условий процесса, такая мембрана позволяет достичь чистоты CO₂ близкой к результатам мембраны А, сократив требуемую площадь более чем в 10 раз ($5,7 \times 10^6$ м²). Среди этих трех мембран, мембрана MTR Polaris™ требует наименьшую площадь мембраны даже по сравнению с мембраной В, характеризующейся высокой проницаемостью и высокой селективностью. Этот контринтуитивный результат обусловлен тем, что в следствии ограниченного отношения парциальных давлений, значительную часть пермеата составляет азот. Высокая селективность мембраны В означает, что эта мембрана имеет более низкую проницаемость для N₂, чем мембрана MTR Polaris™. Следовательно, даже несмотря на то, что мембрана В имеет такую же проницаемость для CO₂, что и мембрана MTR Polaris™, а ее селективность больше в четыре раза, мембрана В требует большей площади мембраны для того же разделения. Моделирование процесса выделения диоксида углерода было выполнено на примере внедрения мембранного аппарата в технологический маршрут теплоэлектроцентрали, производящей 600 МВт электроэнергии. Такая

теплоэлектроцентраль генерирует $1,8 \times 10^6$ м³/ч дымовых газов, выходящих из камеры сгорания под давлением $\leq 0,105$ МПа. Оценка целесообразности применения рассматриваемых конфигураций мембранных аппаратов проводилась через сравнение себестоимости выделения тонны диоксида углерода (\$/тон) с традиционно-применяемой технологией – химическая абсорбция моноэтаноламином. Себестоимость выделения тонны диоксида углерода с помощью химической абсорбции составляет 40-100 \$/т. Трехмодульный мембранный аппарат, позволяет достичь улавливания 90 % CO₂ и производить сверхкритический CO₂ (чистотой 95 %), готовый к секвестрации. В такой конфигурации два первых мембранных модуля используются для снижения содержания CO₂ в питающей смеси с 11,6 до 1,8 %. Первый мембранный модуль обеспечивает поток пермеата обогащенный парами воды и диоксидом углерода, 29 и 50 % соответственно. Пермеат второго мембранного модуля содержит 24 % CO₂. Такой поток считается слишком разбавленным, чтобы смешиваться с пермеатом первого модуля, поэтому он компримируется и рециркулируется в точку ввода питающей смеси аппарата. Пермеат первого модуля компримируется до 2,5 МПа и охлаждается до комнатной температуры, что обеспечивает удаление большей части воды. Сухой газ содержит 70 % CO₂. Удаление следовых количеств воды осуществляется с помощью силикагеля. Сухой газ охлаждается до 253,15 К и направляется в конденсаторную колонну, где в качестве нижнего продукта осуществляется отбор диоксида углерода, подготовленного к компримированию до 14 МПа и дальнейшей секвестрации. Верхний продукт конденсатора, содержащий, преимущественно азот и небольшое количество несконденсированного CO₂ направляется в третий мембранный модуль, где осуществляется дополнительное выделение диоксида углерода. Поток пермеата этого модуля рециркулируется в конденсатор. Ретентат этого модуля рециркулируется в точку ввода питающей смеси мембранного аппарата. На достижение необходимой степени выделения диоксида углерода и его чистоты такой аппарат расходует около 24 % производимой

теплоэлектроцентралью электроэнергии (131 МВт на компримирование и вакуумирование и 14 МВт на охлаждение). Требуемая площадь мембран на реализацию такого процесса составляет 3×10^6 м². Итоговая себестоимость составляет 39 \$/т CO₂. В некоторых конфигурациях мембранные модули работают в режиме поперечного тока, аппарат содержит мембранный модуль, разделение в котором реализуется в противоточном режиме с продувкой потоком воздуха, используемого в камере сгорания топлива. Анализ различных режимов работы мембранных модулей показал, что при проведении процесса разделения в противоточные мембранные модули с продувкой полости низкого давления достигается наибольшая эффективность в сравнении с режимами поперечного тока и противотока. Эффективность разделения газовой смеси в противоточном мембранном модуле, далее, была сравнена с таким же модулем с продувкой полости низкого давления частью ретентата. Ретентат противоточного модуля содержит 2,1 % CO₂, и часть этого потока (6 % от потока питающей смеси) используется в качестве продувки полости низкого давления (подача продувочного газа осуществляется со стороны отбора ретентата модуля). В результате такой организации потоков в мембранном модуле, происходит незначительное снижение концентрации CO₂ в потоке пермеата (с 40,6 до 40,3 %), но существенно снижается требуемая площадь мембраны, практически до 40 % (с 6.8×10^6 до 4.3×10^6 м²). Этот парадоксальный результат связан с отношением давлений. В части модуля, где осуществляется отбор ретентата питающая смесь содержит только 2 – 3 % CO₂. Это означает, что максимальная концентрация CO₂ в пермеате в той же части модуля составляет 10 – 15 %, а 85 – 90 % смеси азот. В этой части модуля медленное проникновение азота через мембрану ограничивает скорость удаления CO₂ из питающей смеси. Когда в качестве продувочного газа в полость низкого давления поступает азот, содержащий даже 2,1 % CO₂, он «разбавляет» смесь и снижает концентрацию диоксида углерода, что приводит к увеличению отношения парциального давления CO₂ и

обеспечивает прирост в движущей силе, что позволяет увеличить поток диоксида углерода через мембрану. Это, в свою очередь, уменьшает площадь мембраны, необходимую для разделения. Важно отметить, что этот сравнительный анализ был проведен для бинарной газовой смеси, состоящей из CO_2 (13 %) и N_2 (87 %). В случае разделения газовой смеси, идентичной по составу дымовым газам теплоэлектроцентрали, когда смесь содержит значительное количество паров воды (при 323,15 К), наблюдается схожий эффект при реализации продувки полости низкого давления. В этом случае продувочный газ содержит 2,1 % CO_2 и 0,9 % H_2O . Водяной пар является даже более проницаемым чем CO_2 , поэтому присутствие воды в питающей смеси оказывает благотворное влияние, обеспечивая разбавление пермеата. В результате, водяной пар в пермеате увеличивает движущую силу для проникновения CO_2 через мембрану, в результате чего достигается повышенное содержание CO_2 (42,8 %) и сокращается площадь мембраны ($3.9 \times 10^6 \text{ м}^2$). На основании вышеизложенного для разработки технологической схемы мембранного аппарата, который должен не только обеспечивать эффективное выделение диоксида углерода из дымовых газов теплоэлектроцентрали, но и характеризоваться меньшими капитальными затратами и энергопотреблением был использован мембранный модуль, процесс разделения в котором реализуется в противоточном режиме с продувкой полости низкого давления.

Процесс выделения CO_2 в мембранном аппарате происходит следующим образом. Питающая смесь подается на вход первого мембранного модуля, в котором происходит обеднение смеси по диоксиду углерода и парам воды. Далее, эта смесь (содержание CO_2 равно 7 %) поступает на вход второго мембранного модуля, где разделение реализуется в противоточном режиме. В результате разделения газовой смеси на этих двух модулях содержание CO_2 снижается до 1.8 %. В качестве продувочного газа для полости низкого давления второго модуля используется воздух, подаваемый в камеру сгорания топлива. В следствии того, что содержание

CO₂ в воздухе мало, использование воздуха в качестве продувочного газа для полости низкого давления обеспечивает «разбавление» газовой смеси в пермеате и, следовательно, повышает отношение парциальных давлений CO₂ в этом модуле. Таким образом, поток пермеата этого модуля содержит некоторое количество диоксида углерода. Использование модуля, работающего в таком режиме, сокращает требуемую площадь мембраны и сокращает энергопотребление в сравнении с рассмотренной выше конфигурацией, так как поток рецикла из модуля обеспечивается продувочным газом и не использует вакуумный насос. Кроме того, этот поток содержит 8,7 % CO₂, что обеспечивает небольшое обогащение этим компонентом питающей смеси, что в итоге увеличивает перепад парциальных давлений диоксида углерода в модуле 1. После удаления воды пермеат первого модуля содержит 83 % CO₂. В остальном процесс разделения смеси идентичен описанию первой конфигурации. На выделение диоксида углерода в этом случае расходуется 16 % производимой теплоэлектроцентралю электроэнергии, что меньше на 8 % в сравнении с первой конфигурацией. Кроме того, авторами работы [9] был проведен ряд дополнительных исследований для определения возможности оптимизации разработанной конфигурации. Определяя влияние отношения давлений, был сделан вывод о том, что более высокое отношение давлений сокращает требуемую площадь мембран, но увеличивает энергопотребление. Таким образом, сохраняя уровень вакуума (0,02 МПа) и варьируя давление в полости высокого давления от 0,1 до 0,3 МПа (отношение давлений 5 – 15) было установлено, что небольшое компримирование или его отсутствие является лучшим вариантом с точки зрения энергопотребления, однако требуемая площадь мембраны максимальна при таких условиях. С другой стороны, при максимальном компримировании питающей смеси (0,3 МПа) разделение реализуется на наименьшей площади мембраны, но энергопотребление в таком случае максимально. Компромисс между этими параметрами достигается в диапазоне давлений питающей смеси от 0,15 до

0,2 МПа. Зависимость себестоимости выделения диоксида углерода проходит через минимум при уровне компримирования питающей смеси 0,2 МПа. При давлении выше этого значения себестоимость возрастает из-за излишнего энергопотребления, при более низком значении, из-за излишней площади мембран, требуемой для проведения процесса.[8], [9].

2.3 Процессы, использующие CO₂

2.3.1 Производство карбамида

«Большое влияние на производительность агрегатов карбамида оказывают условия подачи диоксида углерода. Если аммиак поступает в реактор синтеза в жидком виде, то углекислый газ - в газообразном. Форсирование выработки существующих агрегатов данного агрохимиката, в основном, зависит от того, возможна ли подача в них дополнительного количества рассматриваемого газа. Применяются различные варианты решения данной задачи, например, за счёт увеличения производительности существующего углекислотного компрессора, сжимающего газообразный CO₂ до давления синтеза карбамида 15 МПа. Возможна также установка дополнительного поршневого компрессора высокого давления. Однако такие способы увеличения транспорта CO₂ не всегда оправданы. Анализ показывает, что процесс многоступенчатого компримирования газообразного диоксида углерода до давления 15 МПа можно заменить на более экономичный способ его сжатия до промежуточного давления с последующим ожижением, сжатием в насосе до конечного давления и газификацией» [23].

«Это вполне достижимо, если использовать холод жидкого аммиака, поступающего на производство карбамида, для ожижения диоксида углерода при низком давлении и последующей его подачи насосом с давлением 15 МПа.

Таким образом, актуальной технической задачей является создание компрессорно-насосной установки, в которой возможно эффективное сочетание процессов получения жидкого CO_2 и подачи его с оптимальным давлением с помощью низкотемпературного насоса на агрегат синтеза карбамида. Её решение предложено авторами [12], подтверждённое соответствующими расчётами. Ими показано, что энергозатраты на сжатие газообразного диоксида углерода до 15 МПа составляют 0,133 кВт*ч/кг вне зависимости от типа компрессора, поршневого или центробежного. При сжатии CO_2 до указанных давлений и осуществлении последующих процессов его охлаждения и компримирования в насосе удельные энергозатраты будут ниже. При этом чем меньше давление нагнетания углекислого газа, тем больше экономия электроэнергии. Например, в случае компримирования CO_2 до 1,8 МПа в углекислотном компрессоре, ожижения и сжатия в насосе до 15 МПа удельные энергозатраты можно снизить на 30%. Однако надо учитывать, что этот выигрыш обусловлен отсутствием затрат на ожижение диоксида углерода при температуре ниже температуры окружающей среды. В качестве источника холода, как отмечалось, можно использовать поток сжатого до 1,8 МПа холодного жидкого аммиака, который затем после ещё одного сжатия в насосе до 15 МПа также подаётся на производство карбамида.

Оправданность предложенного технического решения показана на различных установках компримирования диоксида углерода. Рассмотрим некоторые из них подробнее. Технологическая схема производства карбамида приведена на рисунке 13

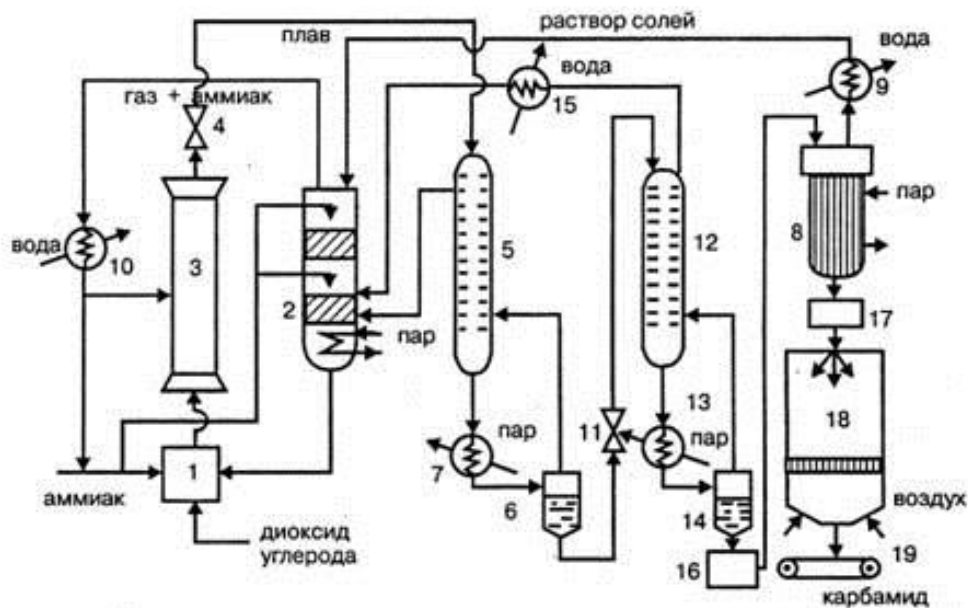


Рисунок 13 – Принципиальная технологическая схема производства карбамида

Газообразный диоксид углерода подаётся при температуре 45°C в рекуперативный теплообменник, в котором он охлаждается до 24°C. Там из него конденсируется влага, отделяемая в сепараторе 2. После этого он компримируется в центробежном компрессоре 3 до давления 3 МПа и поступает с температурой 190-200°C в парогенератор 4, в котором охлаждается до 140-150°C, расходуя тепло на производство пара с температурой 120-130°C. Пар подаётся в теплоиспользующую абсорбционную водоаммиачную холодильную машину 6, а образующийся в ней конденсат возвращается в парогенератор 4 водяным насосом 5.

Газообразный CO_2 затем охлаждается в рекуперативном теплообменнике 7 до 35°C. Сконденсированная влага отделяется в сепараторе 8, а газообразный диоксид углерода осушается в блоке осушки 9 и охлаждается в рекуперативном теплообменнике 10. Затем он конденсируется и переохлаждается за счёт холода кипящего аммиака в конденсаторе-испарителе 11, в который аммиак подаётся из абсорбционной водоаммиачной холодильной машины 6 аммиачным циркуляционным насосом 12.

После этого CO_2 в виде переохлаждённой низкотемпературной жидкости поступает в накопительную ёмкость 13. Пары CO_2 и неконденсирующиеся газы из накопительной ёмкости 13 используются для осуществления процессов регенерации и охлаждения переключающихся адсорберов блока осушки 9. При этом они дросселируются до давления 0,6 МПа через вентиль 14 и последовательно проходят рекуперативный теплообменник 9 и электроподогреватель 15, который в режиме регенерации адсорбера блока осушки включён, а в режиме охлаждения его выключен. После блока осушки 9 пары диоксида углерода и неконденсирующиеся примеси выбрасываются в атмосферу.

Жидкий низкотемпературный диоксид углерода из накопительной ёмкости 13 компримируется насосом 16 до давления 15 МПа и, пройдя последовательно три рекуперативных теплообменника 10, 7 и 1, в последнем газифицируется и подаётся в колонну синтеза карбамида» [23].

2.3.2 Производство жидкой углекислоты и сухого льда

Полученную в десорбере при нагревании и кипячении насыщенного раствора абсорбента паро-газовую смесь, состоящую из паров углекислоты и воды, а при моноэтаноламиновом процессе и паров МЭА, подвергают охлаждению, в результате чего пары воды почти полностью конденсируются. Осушка газа путем охлаждения основана на том, что при каждой заданной температуре газ может содержать количество водяных паров не больше того, которое отвечает состоянию насыщенного газа при этой температуре. Чтобы в углекислом газе оставалось наименьшее количество влаги, охлаждение необходимо проводить до возможно низкой температуры. Холодильник CO_2 служит для охлаждения углекислого газа и освобождения его от водяных паров, поступающих с ним из генератора CO_2 . В связи с этим работа холодильника CO_2 непосредственно связана с работой генератора CO_2 . Холодильник CO_2 представляет собой или вертикальный кожухотрубный

аппарат, аналогичный теплообменнику раствора, или аппарат, состоящий из элементов, расположенных друг над другом в горизонтальном положении. Парогазовая смесь при температуре 98-100°C поступает в межтрубное пространство холодильника сверху, а охлаждающая вода проходит по трубам снизу-вверх. Образующийся в результате охлаждения водяных паров конденсат отводится по трубопроводу с сифонным затвором в бак раствора углекислого калия для восстановления первоначальной концентрации. В моноэтаноламиновом процессе конденсат из холодильника газа направляется непосредственно в нижнюю часть абсорбера или перекачивается насосом на верхние тарелки десорбера. В последнем случае конденсат содержит моноэтаноламин в количестве 0,2—0,4 % по весу. Охлажденный до возможно низкой температуры и освобожденный от водяных паров углекислый газ из холодильника CO_2 направляется через очистительную систему в углекислотные компрессоры

Процесс производства сухого льда заключается в отводе от газообразной и жидкой углекислоты тепла и превращения ее в твердое состояние. Этот процесс состоит из следующих стадий. Первая это охлаждение во внешних теплообменниках, состоящая из двух процессов:

- замораживание жидкой углекислоты под давлением;
- конденсация диоксида углерода непосредственно из газовой смеси с последующим замораживанием.

И второй - охлаждения при помощи встроенного теплообменного оборудования, состоящего из четырех процессов:

- испарение жидкой углекислоты в емкостном аппарате с отводом паров с поверхности испарения;
- адиабатическое расширение жидкого диоксида углерода до давления тройной точки с последующим прессованием полученного рыхлого, влажного снега;
- адиабатическое расширение жидкого диоксида углерода с производством внешней работы;

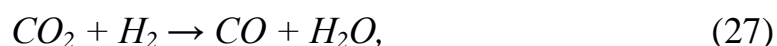
- медленное испарение жидкого диоксида углерода, находящейся под давлением 0,7—0,9МПа, с частичной сублимацией уже образовавшегося твердого диоксида углерода и отводом его паров вниз через мелкие поры блока.

Наибольшее распространение получило производство сухого льда по способам второй группы. Изучение опыта работы заводов позволило изыскать наиболее экономичные холодильные циклы и усовершенствовать аппаратуру для производства, сухого льда, холодильные циклы В простом цикле жидкий диоксид углерода дросселируют с давлением 6,5—7,5 МПа до атмосферного и направляют металлическую емкость-приемник. Где из жидкого диоксида углерода за счет теплоты испарения частично образуется сухой лед [33].

2.3.3 Производство метанола

«Синтез метанола из оксидов углерода и водорода является одним из важнейших процессов современной химической промышленности. Этот процесс не только обеспечивает получение важнейшего химического продукта, но и даёт эффективный путь переработки оксидов углерода, получаемых на некоторых производствах в качестве побочных продуктов» [3], [19].

«До 1975 года считалось общепринятым, что взаимодействие оксидов углерода с водородом представляет собой совокупность последовательных реакций:



Благодаря фундаментальным исследованиям А.Я. Розовского с использованием меченых атомов удалось установить, что определяющей схемой в процессе образования метанола является следующая» [37], [38]:



При её рассмотрении легко прийти к выводу, что с ростом содержания диоксида углерода в газовой смеси равновесие реакции смещается в сторону образования метанола.

«По указанной причине несомненный интерес представляют технологические процессы, в которых диоксид углерода выступает в качестве полноценного сырьевого компонента. Для этой цели рассмотрим технологию получения метанола, основанную на пароуглекислотной конверсии природного газа» [18].

«В литературе описаны различные способы получения этого продукта, включающие реакцию оксидов углерода с водородом под давлением 1,0 – 15,0 МПа, температуре 160–300 °С, объемной скорости 7000–25000 ч⁻¹ в присутствии катализатора, содержащего оксиды меди и цинка, выделение метанола из реакционной смеси и рециркуляцию непрореагировавших в синтезе метанола веществ» [4], [14]. «В качестве сырья применяют смесь водорода с оксидом и диокси-дом углерода, в которой содержание СО₂ варьирует в интервале 3–12 об. %. В реакционном газе, контактирующем с катализатором, объемное отношение во-дорода к сумме оксидов углерода в 1,3–3,0 раза больше стехиометрического. К основным недостаткам данных процессов следует отнести понижен-ную удельную производительность медноцинкового катализатора, а также высокие энергетические затраты на рециркуляцию газовой смеси» [20].

«Указанные недостатки устранены в другом способе синтеза. Это достигнуто за счет того, что в предлагаемом способе метанол синтезируют из конвертируемой смеси водорода и оксидов углерода путем ее

контактирования с медьсодержащим катализатором при повышенных температуре и давлении в две стадии, причем с целью увеличения удельной производительности катализатора, газовая смесь из печи риформинга состава, % об.: водород 62,0–78,5; аргон 0,02–0,07; азот 0,05–2,2; метан 1,0–3,5; оксид углерода 10,4–19,5; диоксид углерода 3,2–10,7 – делится на два потока в объемном соотношении 100:(1–50), один из которых на первой стадии непосредственно контактирует с катализатором в проточном реакторе при температуре 200–285 °С, давлении 5– 15 МПа и объемной скорости 800–2000 ч⁻¹, а другой смешивают с циркуляционным газом в объемном соотношении 10:(10–100) и с объемной скоростью 2500–10000 ч⁻¹ направляют на вторую стадию, с выделением метанола и воды на каждой стадии в соответствующих устройствах» [26], [28].

«Хорошо известно, что переработка синтез-газа с содержанием оксида углерода более 30 % об. и азота более 40 % об. неэкономична. По указанной причине в предлагаемом способе используется синтез-газ, в котором дозировка СО поддерживаются ниже 25 % об. , а объемное отношение $H_2/(CO + CO_2)$ находится в интервале от 2 до 5.

Реализация разработанного инновационного решения позволяет уменьшить количество катализатора, требуемое для переработки заданного количества газовой смеси, снизить расход энергии на циркуляцию газа. Это открывает путь к созданию метанольных агрегатов большой единичной мощности без существенного увеличения их объема, что вносит реальный вклад в сокращение выбросов углекислого газа в атмосферу» [34], [36].

К достоинствам технологии синтеза метанола, использующей пароуглекислотный риформинг для получения синтез-газа можно отнести отсутствие образования кокса на поверхности никельосновного катализатора пароуглекислотной конверсии природного газа, помимо этого возникает возможность вовлечения в производственный цикл больших объемов диоксида углерода, сбрасываемого ранее в атмосферу.

Выводы:

Углекислый газ участвует в различных производственных циклах в разных качествах. Он может быть сырьём, продуктом и отходом производства. Существуют предпосылки для снижения его роли как отхода производства, выражающиеся в наличии трех эффективных технологий его выделения из газовых смесей и крупнотоннажных технологий, использующих его в качестве сырья. Сочетая эти две группы технологий, можно создать производственный цикл, который позволит ранее сбрасываемых в атмосферу диоксид углерода превратить в полезное сырьё химического синтеза. В качестве такой связки возможно использовать абсорбцию диоксида углерода аминами и синтез метанола.

3. Анализ технологии получения метанола

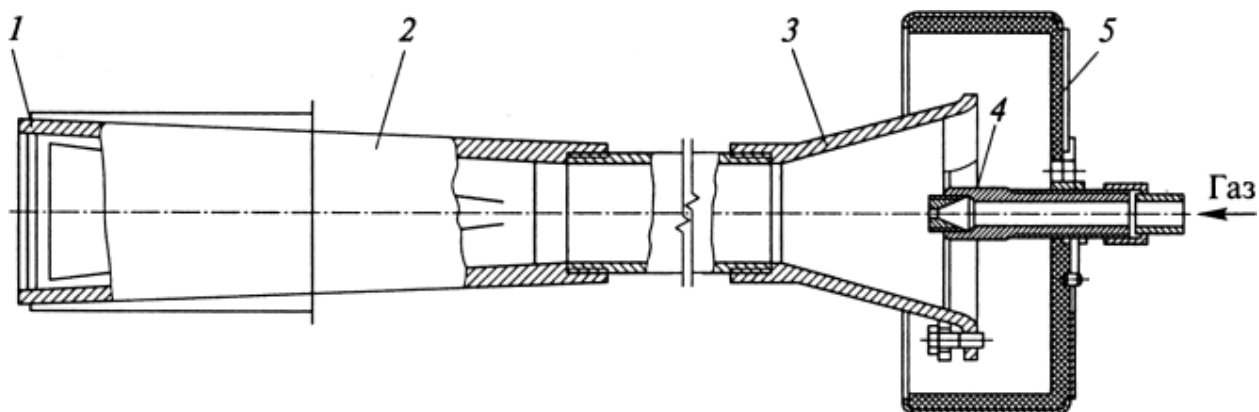
В существующем процессе основным сырьем является природный газ, он подвергается сероочистке в соответствующем реакторе далее нагревается, смешивается с паром и углекислым газом и подается в реактор риформинга. Реактор представляет из себя трубчатую печь. Трубы заполнены никелевым катализатором. В межтрубном пространстве сжигается газ. Тепло передается к газу, протекающему по трубам. Газ, прошедший трубы, объединяется в один поток и направляется в теплообменное оборудование для получения пара и рекуперации тепла. Далее конвертированный газ сжимается до давления 10 МПа в две ступени и смешивается с циркуляционным потоком синтез-газа. Смешанный поток через рекуперативный теплообменник подается в горизонтальный реактор синтеза и последовательно проходит катализаторные полки. Прореагировавшая газовая смесь охлаждается из нее выделяется метанол-сырец, отправляемый на ректификацию. газ после сепарации смешивается со свежим газом. Таким образом протекает циклический процесс синтеза [21], [38].

Недостатком данной схемы является отсутствие системы переработки дымовых газов и низкоэффективная стадия синтеза. Эти проблемы предполагается решить в рамках данной работы

3.1 Технология переработки дымовых газов

В рассматриваемой схеме дымовые газы получают при сжигании в горелочных устройствах печи риформинга. Их предполагается рассмотреть в качестве источника диоксида углерода для процесса паро-углекислотной конверсии. Таким образом топочное пространство печи приобретает роль не только генератора энергии процесса, но и реактора, производящего один из сырьевых компонентов. В связи с этим необходимо рассмотреть процесс горения. В качестве топлива используется метан. Горелки для его сжигания -

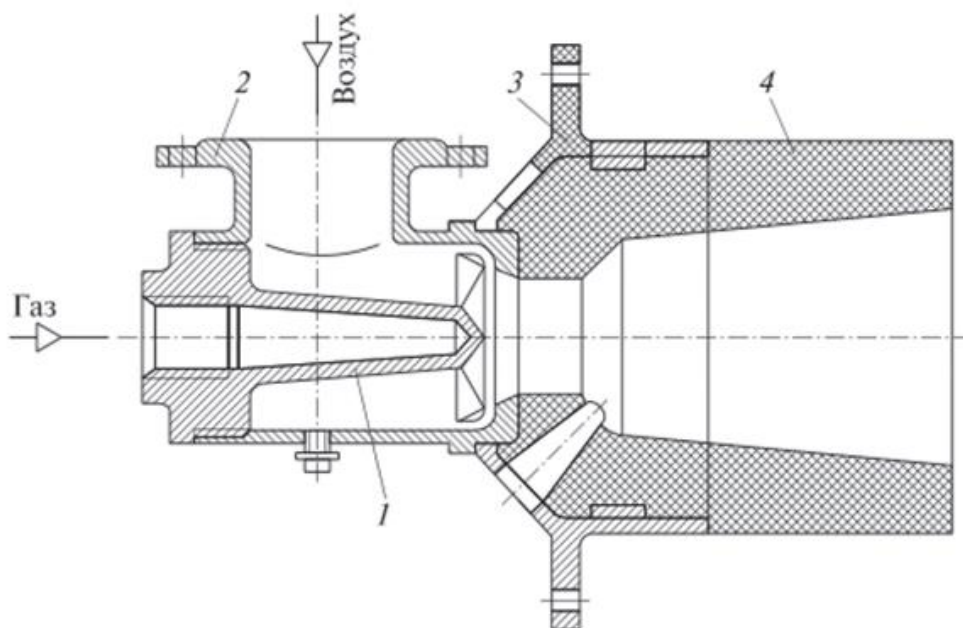
инжекционного типа. Их конструкция представлена на рисунке 14. Имеет место существенный недостаток – высокий коэффициент избытка воздуха и его широкий диапазон его изменения в зависимости от разрежения в топочном пространстве. Также на его значение влияют изменения условий окружающей среды. Это непостоянство может негативно сказаться на работе системы переработки дымовых газов которую предполагается внедрить [17].



1- стабилизатор, 2 – диффузор, 3 – конфузор, 4-сопло, 5- глушитель шума

Рисунок 14 - Инжекционная газовая горелка

Из этого следует что необходимо изменить конструкцию горелочных устройств. Общепринято что наиболее эффективны горелки с принудительной подачей воздуха. Их и предполагается применить в разрабатываемой технологии. Такие горелки предполагают отдельную подачу газа и воздуха в зону горения в строго заданном соотношении. Также данная конструкция обеспечивает высокую производительность, возможность предварительного нагрева воздуха и обеспечивает лучший гидродинамический режим для смешения потоков метана и воздуха. конструкция горелки с принудительной подачей воздуха представлена на рисунке 15



1- сопло, 2-корпус, 3-фронтальная плита, 4-тоннель

Рисунок 15 - Конструкция газовой горелки с принудительной подачей воздуха

Конструкция данных горелок позволяет достигать устойчивого короткофакельного горения газа при коэффициенте избытка воздуха 1,02-1,05. Также использование данного типа горелок обеспечивает возможность поддержания постоянного состава дымовых газов, что важно для их переработки. Еще одним преимуществом является возможность использования предварительно нагретого воздуха, что позволяет снизить расход топливного газа для обеспечения требуемых температур в реакционном пространстве труб печи риформинга. Подогрев можно реализовать, используя тепло дымовых газов.

Дымовые газы стабилизированного состава можно подвергать дальнейшей переработке. При анализе технологий выделения был сделан вывод о применимости процесса абсорбции для переработки промышленных объемов дымовых газов. Дымовые газы, поступающие из топочного пространства, имеют атмосферное давление. Для реализации процесса

абсорбции необходимо их сжать. Процесс сжатия будет осуществляться одноступенчатым центробежным компрессором. Он наиболее приемлем для поставленной задачи. Давление сжатия выберем 2,5 МПа. при сжатии газа будет выделяться тепло, которое может быть использовано для нагрева воздуха, подаваемого на горелочные устройства печи. Охлаждение потока дымового газа необходимо эффективного протекания процесса абсорбции. Оптимальным будет значение температуры не выше 50°C. Теплообменное оборудование при организации процесса между двумя газовыми потоками имеет высокую металлоёмкость. Для ее снижения предполагается ввести дополнительный теплообменник, использующий в качестве охлаждающей среды оборотную воду. Это позволит использовать более компактное оборудование.

Процесс абсорбции реализуется в аппарате колонного типа. В качестве абсорбента применяется метилдиэтаноламин, как отмечалось ранее он является наименее коррозионно-активным из этаноламином, и менее склонен к реакциям с компонентами дымовых газов [25].

Габаритные размеры колонны во многом зависят от применяемых контактных устройств. Чем выше КПД тарелки тем ниже колонна. В условиях предлагаемой технологии необходимо чтобы контактные устройств обеспечивали высокую производительность по газу и имели широкий диапазон устойчивой работы при изменении нагрузки и по газу, и по жидкости. В таких условиях оптимальным выбором будут ситчато-клапанные тарелки. На рынке представлено множество различных конструкций тарелок данного типа. В промышленных установках хорошо зарекомендовали себя устройства фирмы Sulzer(Швейцария). В их номенклатуре есть тарелки эффективные тарелки Shell CS Plus. Их конструкция изображена на рисунке

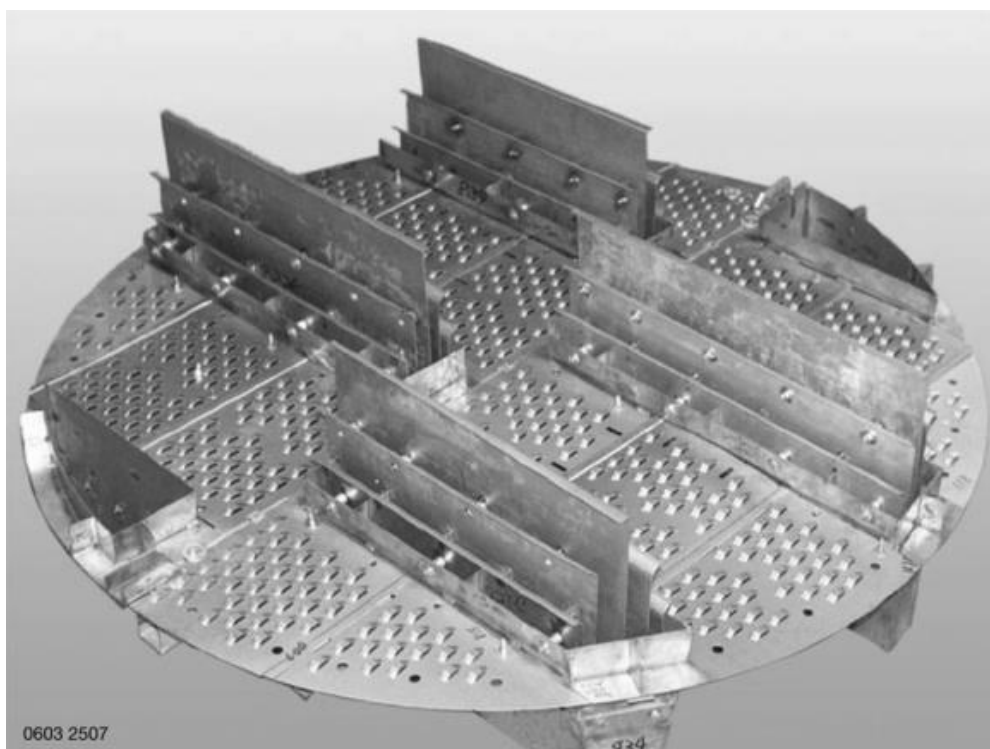


Рисунок 16 – Конструкция тарелки Shell CS Plus

Пар распределяется равномерно по секциям тарелки, что обеспечивает эффективное взаимодействие между газом и жидкостью. Для этого в тарелках выштампованы не подвижные клапаны, с трапецевидным проходным сечением по сторонам. Они обеспечивают перпендикулярное жидкости направление движение потока газовой фазы. В результате обеспечивается гидравлическая самобалансируемость тарелки.

Эффективная конструкция переливного кармана за счет использования специального распределительного устройства на входе в переливную камеру, обеспечивает хорошее отделение газа из сливаемой с тарелки жидкости. Таким образом обеспечивается высокая пропускная способность по жидкости. Использование данного типа тарелок позволит максимально уменьшить габариты аппарата. Процесс десорбции также проводится в колонном аппарате, оснащенный этим же типом тарелок.

Описанная технология переработки дымовых газов и соответствующие технические решения положены в основу работы системы переработки дымовых газов агрегата синтеза метанола.

3.2 Технические предложения по интенсификации процесса синтеза метанола

На процесс синтеза метанола определяющее влияние оказывают три фактора:

- температура,
- давление,
- катализатор.

Все они совместно определяют оптимальную технологию и аппаратное оформление процесса синтеза. Повышенная температура негативно сказывается на выходе метанола. Высокое давление позволяет достичь более высоких концентраций метанола в газовых смесях, выходящих из реактора. То есть повышение температуры и снижение давления понижают равновесные концентрации метанола в смеси. Снижение температуры, повышение давления в системе приводят к повышению равновесных концентраций [40].

В качестве катализатора могут применяться составные каталитические системы, содержащие в основном медь и цинк с различными добавками. Такие системы показывают хорошие результаты в смещении равновесия реакций гидрирования оксидов углерода в сторону синтеза метанола. Лучшую каталитическую систему выделить сложно. Оптимальными условиями применения медноцинковых катализаторов являются: температура 200-260°C, давление от 5 МПа [43].

Так как существуют различные параметры сравнения: производительность, селективность, стабильность, стойкость к контактными

ядам и т.д. Выбор одно из них будет определять лучшую каталитическую систему, именно по заданному параметру.

Существует два подхода к организации технологии синтеза метанола:

- циркуляционная схема;
- проточная схема.

По циркуляционной схеме работает агрегат синтеза метанола, выбранный объектом исследования [13]. Его технологическая схема представлена на рисунке 17.

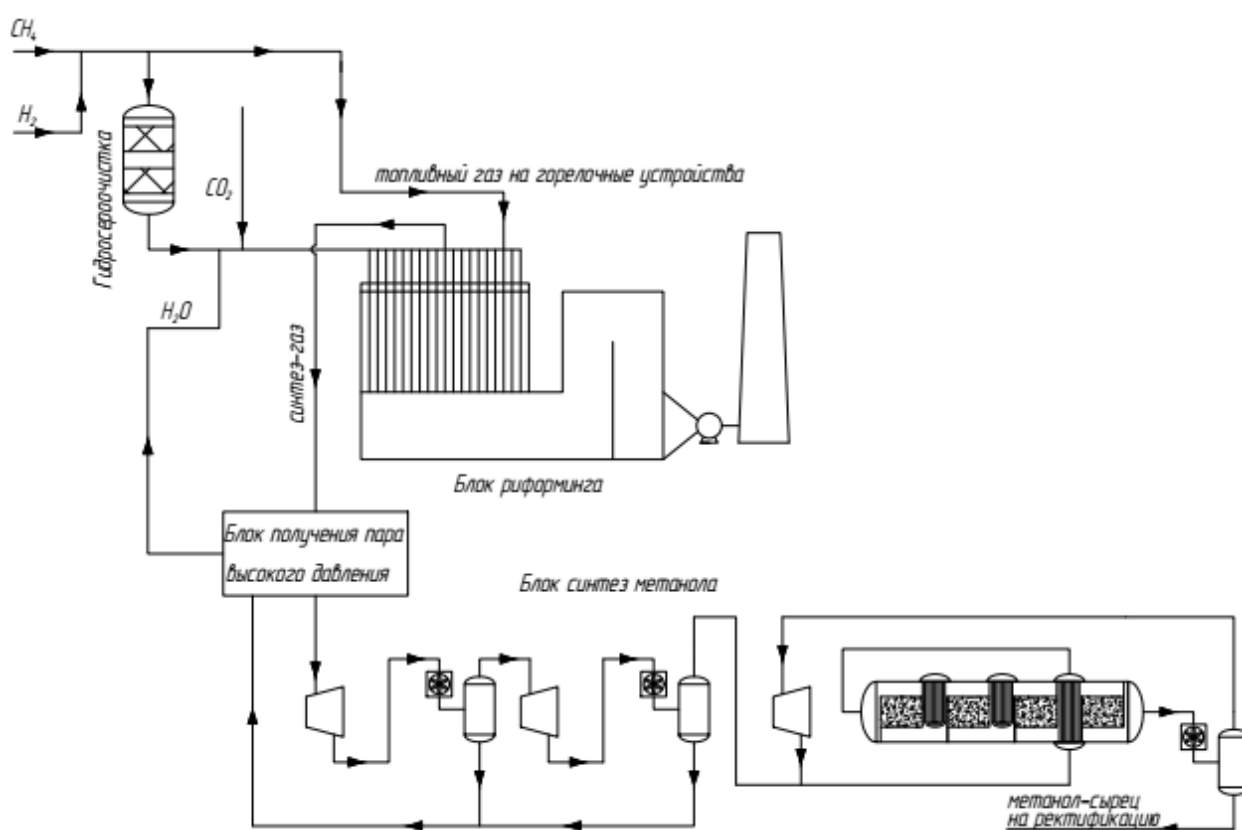


Рисунок 17 - Технологическая схема синтеза метанола с рециклом

Основная особенность данной схемы заключается в следующем. Свежий синтез-газ с высокими концентрациями оксидов углерода и водорода смешивает с циркуляционным потоком синтез-газа, прошедшим реактор и стадию конденсации и сепарации метанола-сырца. В циркуляционном газе с низкими остаточными содержанием сырьевых компонентов. Таким образом

содержание оксидов углерода в смешанном также низко, так как объем рециркулята газа превышает объем свежего в 4-5 раз. В условиях низких концентраций, с высоким содержанием инертных возможно организовать синтез в адиабатических условиях [32]. Тепло реакции будет расходоваться на разогрев смеси. Температура потока синтез-газа при прохождении слоя катализатора будет подниматься до тех пор, пока концентрации метанола не достигнет равновесного значения. В условиях низких концентраций скачок температуры небольшой. При содержании в рецикле 3% CO₂, 3% CO, при входной температуре порядка 220 °С достигается концентрация метанола менее 3% при температуре 280 °С. Данные справедливы для давления 10 МПа [5], [45]. Состав потоков колонны синтеза приведен в таблицах 3, 4, 5

Таблица 3 - Состав свежего синтез-газа на входе в отделение компрессии

Компонент	Расход (кг/ч)	%масс	%об	Расход (моль/ч)
N ₂	571	0,8	0,3	20
Ar	30	0,04	0,01	0,8
CH ₄	3497	4,7	3,2	219
CO	33793	45,2	17,9	1207
CO ₂	27045	36,2	9,1	615
H ₂	9313	12,5	69,1	4656
CH ₃ OH	0	0	0	0
H ₂ O	431	0,6	0,4	24
Сумма	74681	100	100	6742

Таблица 4 – Состав синтез-газа на входе в колонну синтеза

Компонент	Расход (кг/ч)	%масс	%об	Расход (моль/ч)
N ₂	21547	7,6	2,2	769
Ar	1071	0,4	0,1	28
CH ₄	129650	45,4	23,5	8103
CO	36874	12,9	3,8	1316
CO ₂	46398	16,2	3,1	1054
H ₂	46129	16,1	66,9	23064
CH ₃ OH	3502	1,2	0,3	109
H ₂ O	634	0,2	0,1	35
Сумма	285808	100	100	34482

Таблица 5 – Состав синтез-газа на выходе из колонны синтеза

Компонент	Расход (кг/ч)	%масс	%об	Расход (моль/ч)
N ₂	21547	7,5	2,5	770
Ar	1071	0,37	0,1	28
CH ₄	129651	45,4	26,2	8103
CO	3164	1,1	0,4	113
CO ₂	20538	7,2	1,5	467
H ₂	37787	13,2	61,2	18893
CH ₃ OH	60836	21,3	6,2	1901
H ₂ O	11214	3,9	2,1	623
Сумма	285808	100	100	30898

Таким образом можно осуществлять процесс в каскаде адиабатических реакторов с промежуточным охлаждением. Но наблюдается следующий эффект. При охлаждении газа и направлении его на следующий реактор каскада выход продукта снижается. В рассматриваемой технологии каскад реакторов заключен в общий корпус, оборудованный встроенными

теплообменниками. Реакторы представляют из себя полки, заполненные катализатором [30]. Данные по распределению выхода продукта по полкам приведены в таблице 6

Таблица 6 - Эффективность полок реактора

№ полки	Доля выхода метанола по полкам от общего, %
1	53
2	24
3	14
4	9

Из данных видно, что первая полка вырабатывает большую часть метанола. На остальных суммарно синтезируется меньше. Этот эффект можно наблюдать при анализе температурного профиля полок колонны синтеза. Температура выходящего газа с первой полки составляет 280 °С, покидающего последнюю полку порядка 230 °С. Стоит отметить, что этот эффект характерен для свежезагруженного катализатора. Дело в том, что катализатор синтеза метанола сильно подвержен влиянию повышенных температур. Оптимальным считается диапазон 220-260 °С. Так как на первой полке температура выше, процесс падения каталитической активности происходит значительно быстрее. При снижении каталитической активности первой полки меняется и ее производительность и, соответственно, начинает снижаться температура выхода продуктов в выходящем из нее потоке. Начинает повышаться выход продуктов со второй полки и подниматься температура выхода с нее. Таким образом в течение периода между загрузками катализатора происходит постепенная дезактивация катализатора на полках, начиная с первой, с соответствующем переносом основного вклада в общую производительность реактора на последующие полки. Таким образом, можно сделать вывод о том, что в рамках циркуляционной схемы катализатор имеет низкую производительность. Она и не нужна высокой, так

как процесс идет при низких концентрациях сырьевого компонента и высоком содержании балластных примесей метана и азота (до 30%). Циркуляционная схема обеспечивает большую степень переработки сырья за счет постоянной циркуляции. К негативным моментам в этом варианте компоновки технологии можно отнести повышенный расход энергии на циркуляцию, необходимость сдувки части циркулирующего газа на факел для поддержания постоянной доли инертных, низкую производительность катализатора [42].

Проточная схема синтеза кардинально отличается. Для осуществления процесса синтеза используется изотермический реактор без рециркуляции потоков. Изотермический реактор обеспечивает оптимальные условия синтеза. В зоне реакции поддерживается постоянная температура 240-250 °С, давление также поддерживается повышенное в зависимости от энергетической компоновки схемы от 5 до 15 МПа. Катализатор используется тот же что и в рециркуляционной схеме. Существует несколько подходов к конструированию изотермических реакторов синтеза метанола. Основная масса действующих в промышленности – трубчатые реакторы. В зависимости от компоновки схемы охлаждение реакционных труб может осуществляться входящим газом или же водой. В первом случае достигается рекуперация тепла реакции, во втором – получение пара. Перспективными видами изотермических реакторов являются трехфазные, пузырьковые, мембранные и реакторы с псевдоожиженным слоем. Суть проточной схемы заключается в использовании реакторов с максимально возможной производительностью, дабы сработать все пригодное сырье в рамках одного реактора. Как раз для этого подходят описанные изотермические реакторы. Низкий градиент температур в зоне реакции обеспечивает наиболее выгодные условия для полного превращения сырьевых компонентов в метанол. Организация процесса синтеза по такой схеме обеспечивает высокую производительность, низкий выход продуктов побочных реакций,

увеличение пробега катализатора, относительно низкие энергетические затраты и компактность оборудования [31].

На существующем производстве есть все предпосылки для внедрения проточной схемы взамен рециркуляционной. Дело в том, что сжатие свежего синтез-газа осуществляется в две стадии. Параметры синтез-газа в обоих ступенях сжатия позволяют провести синтез метанола в изотермических реакторах. Дополнительным положительным моментом является использование тепла адиабатического сжатия газа в компрессоре для достижения требуемого уровня температур. Также в существующей схеме используется теплообменное оборудование и сепараторы, для межступенчатого охлаждения, которое может быть использовано для конденсации метанола-сырца.

Выводы:

Технология получения метанола имеет большой потенциал для совершенствования. Выбранная концепция максимального использования всех технологических потоков привела к двум основным путям совершенствования. Это создание системы переработки дымовых газов, основанной на аминовом абсорбционном цикле, с вовлечением его компонентов в производственный процесс и замена принципа синтеза метанола с рециркуляционной схемы с четырехполочным адиабатическим реактором на проточную схему с двумя изотермическими реакторами, с повышением производительности и ряда других технологических параметров

4. Предлагаемая энергоресурсосберегающая технология получения метанола

4.1 Описание предлагаемой технологии

Исходя из концепции, описанной в предыдущей главе технологическая схема крупнотоннажного агрегата синтеза метанола представлена на рисунке 18.

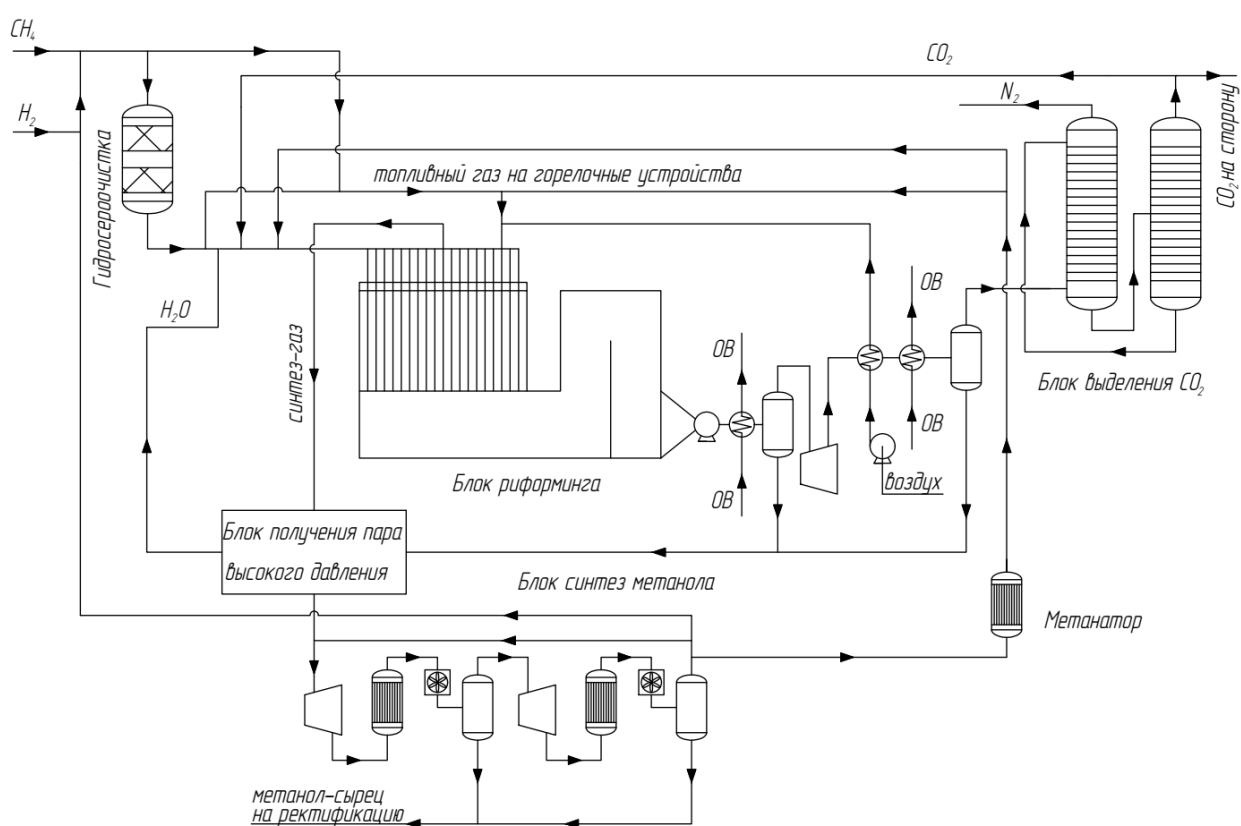


Рисунок 18 – Предлагаемая технологическая схема

Сжатый метан с добавлением небольшого количества водорода поступает подается на стадию каталитической сероочистки. Далее он смешивается с водным паром и углекислым газом и подается в, заполненные никельосновным катализатором, реакционные трубы печи риформинга. Трубы находятся в радиантной зоне печи и обогреваются за счет тепла

сгорания топливного газа в горелках, расположенных между трубами. Дымовые газы направляются в радиантную зону печи где отдают остаточное тепло различным технологическим потокам. дымовые газы дымосос направляются на всас компрессора где сжимаются до давления 2,5 МПа. Далее происходит конденсация воды в двух последовательных теплообменниках. В первом дымовые газы охлаждаются воздухом, подаваемым на горелочные устройства печи риформинга. Дальнейшее охлаждение дымовых газов и конденсация, содержащейся в них воды, происходит за счет теплообмена с оборотной водой. Отделение конденсата происходит в сепараторе. Конденсат не содержит значимых примесей солей жесткости и может быть направлен в блок получения пара высокого давления. Обезвоженные дымовые газы по сути представляют смесь азота и углекислого газа, остальные примеси незначительны. Отделение диоксида углерода предлагается реализовать в абсорбционно-десорбционном цикле. Очищенный от углекислого газа азот может быть использован в качестве инертного газ в заводском хозяйстве, как сырье для синтеза аммиака или сброшен в атмосферу. Углекислый газ может быть использован как сырьевой компонент отделения риформинга, а может быть отправлен на сторонние производства, например, производство карбамида или углекислоты, в качестве очищенного сырья. Синтез-газ полученный в отделении риформинга охлаждается, из него выделяется конденсат, и направляется в двухступенчатый компрессорный агрегат. Давление сжатия первой ступени достигает 50 ати. Температура синтез-газа в цикле адиабатического сжатия увеличивается до 200°C. Что достаточно для проведения синтеза метанола на медьсодержащем катализаторе. Для реализации процесса используется изотермический реактор. Прошедший реактор газ охлаждается в воздушном конденсаторе, из него выделяется метанол-сырец. Далее охлажденный синтез-газ направляется на вторую ступень сжатия, где сжимается до 100 ати. Температура сжатого газа превышает 240°C. Синтез-газ направляется во второй изотермический реактор. Реакция синтеза метанола протекает в обоих

реакторах в изотермическом режиме на медноосновном катализаторе. Такой способ организации процесса синтеза позволяет использовать тепло адиабатического сжатия газового потока для достижения оптимальных условий реакции синтеза, не прибегая к использованию дополнительного теплообменного оборудования и энергоресурсов. Газ вышедший из второго реактора также охлаждается в воздушном конденсаторе, в сепараторе от него отделяется метанол-сырец. Расход газа выходящего из второго сепаратора составляет всего 3% от расхода газа поступающего на сжатие первой ступени компрессора. Этот газ может быть использован в качестве топливного газа печи риформинга напрямую или же его можно направить в метанатор для переработки остаточного водорода и оксидов углерода в метан с выделением значительного количества тепла. Тепло пойдет на адиабатический нагрев газового потока [2].

4.2 Материальный баланс процесса

Рассчитаем состав дымовых газов, получаемых в печи первичного риформинга, за счет сгорания топливного газа. Для расчетов примем коэффициент избытка воздуха $\alpha=1,05$. Принятый состав топливного газа приведен в таблице 7

Таблица 7 – Усредненный состав топливного газа производства метанола

Наименование компонента	Содержание в % об.:
CH ₄	97,88
C ₂ H ₆	0,82
CO ₂	0,21
N ₂	1,09

Определим состав газа по элементам:

$$C = 12 \cdot \left(\frac{1 \cdot 97,88}{16} + \frac{1 \cdot 0,21}{44} + \frac{2 \cdot 0,82}{30} \right) = 74,12 \% \text{ масс.}, \quad (30)$$

$$H = \left(\frac{4 \cdot 97,88}{16} \right) + \left(\frac{6 \cdot 0,82}{30} \right) = 24,63 \% \text{ масс.}, \quad (31)$$

$$N = 14 \cdot \left(\frac{2 \cdot 1,09}{28} \right) = 1,09 \% \text{ масс.}, \quad (32)$$

$$O = 16 \cdot \left(\frac{2 \cdot 0,21}{44} \right) = 0,15 \% \text{ масс.} \quad (33)$$

Полученные значения внесем в таблицу 8.

Таблица 8 – Элементный состав газа

Компонент	Условное обозначение	Содержание в % масс.
Углерод	C	74,12
Водород	H	24,63
Кислород	O	0,15
Азот	N	1,09

Теоретически необходимое количество воздуха для сгорания килограмма газа будет равно:

$$L_0 = 0,115 \cdot C + 0,345 \cdot H + 0,043 \cdot (S - O) \quad (34)$$

$$L_0 = 0,115 \cdot 74,2 + 0,345 \cdot 24,65 - 0,043 \cdot 0,145 = 17,03 \frac{\text{КГ}}{\text{КГ}}$$

Тогда, количество воздуха, необходимое на практике, с учетом коэффициента избытка α равного 1,05 рассчитаем по формуле (35):

$$L = \alpha \cdot L_0, \quad (35)$$

$$L = 17,03 \cdot 1,05 = 17,88 \frac{\text{КГ}}{\text{КГ}}$$

При этом количество веществ, образовавшихся при горении килограмма газа найдем по формуле (36):

$$G = 1 + (\alpha \cdot L_0), \quad (36)$$

$$G = 1 + 17,88 = 18,88 \frac{\text{КГ}}{\text{КГ}}$$

Масса веществ, образующихся в процессе сгорания килограмма газа равна:

$$m_{H_2O} = 0,09 \cdot H = 0,09 \cdot 24,63 = 2,22 \frac{\text{КГ}}{\text{КГ}}$$

$$m_{CO_2} = 0,03667 \cdot C = 0,03667 \cdot 74,12 = 2,72 \frac{\text{КГ}}{\text{КГ}}$$

$$m_{N_2} = \alpha \cdot L_0 \cdot 0,768 = 1,1 \cdot 17,02 \cdot 0,768 = 13,73 \frac{\text{КГ}}{\text{КГ}}$$

$$m_{O_2} = L_0 \cdot (\alpha - 1) \cdot 0,232 = 17,02 \cdot (1,1 - 1) \cdot 0,232 = 0,19 \frac{\text{КГ}}{\text{КГ}}$$

В итоге получим дымовые газы, содержащие H_2O 51025 кг/ч, CO_2 62584 кг/ч, N_2 315886 кг/ч, O_2 4544 кг/ч. Остальные примеси учитывать не

будем ввиду их незначительного количества. В дальнейшем из дымовых газов удаляется вода при помощи конденсации. Разделение газовых компонентов происходит в адсорбционно-десорбционном цикле материальный баланс которого приведен в таблицах 9 и 10.

Таблица 9 - Материальный баланс абсорбера CO₂

Приход, кг/ч		Расход, кг/ч	
1. Дымовые газы		1. Поток технического азота	
Азот	315886	Азот	312728
Кислород	4544	Кислород	3250
Углекислый газ	62584	Углекислый газ	630
Вода	1021	Вода	560
2. Раствор МДЭА(свежий)		2. Раствор МДЭА(насыщенный)	
МДЭА	1545480	МДЭА	1545480
Вода	2318225	Вода	2318680
Азот	32	Азот	3190
Углекислый газ	620	Углекислый газ	62574
Кислород	13	Кислород	1306
Итого	4248405	Итого	4248398

Таблица 10 – Материальный баланс десорбера CO₂

Приход		Расход	
1.Раствор МДЭА		1. Поток диоксида углерода	
МДЭА	1545480	Азот	3159
Вода	2318680	Кислород	1294
Азот	3190	Углекислый газ	61954
Углекислый газ	62574	Вода	461
Кислород	1306	2. Раствор МДЭА	
		МДЭА	1545480
		Вода	2318225

Продолжение таблицы 10

Приход		Расход	
1. Раствор МДЭА		2. Раствор МДЭА	
		Азот	32
		Углекислый газ	620
		Кислород	13
Итого	3931230	Итого	3931238

4.3 Расчет абсорбера

Формула для расчета диаметра аппарата:

$$D = \sqrt{\frac{\frac{2 \cdot V \cdot \sqrt{\rho}}{F_0} + \frac{V_{\text{ж}}}{\Pi}}{0,785}}, \quad (37)$$

где n – коэффициент, рассчитываемый как площади свободного сечения для прохода пара к требуемой площади сечения.

ρ – плотность газовой смеси;

$V_{\text{ж}}$ – расход абсорбента, м³/ч;

Π – плотность орошения, м³/(м²*ч);

F_0 – фактор скорости в свободном сечении, Па^{0,5}.

Плотность орошения принимаем равной 50 м³/(м²*ч) согласно данным [25]. При этом фактор скорости принимаем 9 Па^{0,5}.

Плотность газового потока на очистку 0,780 кг/м³ [25].

Объемный расход жидкой фазы:

$$V_{\text{ж}} = \frac{(G_{\text{МДЭА}} + G_{\text{H}_2\text{O}})}{\rho_{\text{р-ра}}} \quad (38)$$

Плотность 40% раствора МДЭА при температуре 60°C составляет 1020 кг/м³. [25]

$$V_{\text{ж}} = \frac{(1080 + 1092)}{1020} = 2,13 \text{ м}^3/\text{с}$$

$$D = \sqrt{\frac{\frac{2 \cdot 42 \cdot \sqrt{0,78}}{9} + \frac{2,13}{50}}{0,785}} = 3,2 \text{ м}$$

Принимаем диаметр аппарата 3,2 м.

Парциальное давление диоксида углерода в исходном газе:

$$P_{\text{CO}_2 \text{ н}} = y_{\text{CO}_2 \text{ н}} \cdot P \quad (39)$$

$$P_{\text{CO}_2 \text{ н}} = 0,265 \cdot 2,5 = 0,6625 \text{ МПа}$$

Конечная концентрация диоксида углерода в жидкости:

$$x_{\text{CO}_2 \text{ к}} = \frac{\frac{\bar{X}_{\text{CO}_2 \text{ к}}}{M}}{\frac{\bar{X}_{\text{CO}_2 \text{ к}}}{M} + \frac{1}{M_{\text{р-ра}}}} \quad (40)$$

$$x_{\text{CO}_2 \text{ к}} = \frac{\frac{0,165}{44}}{\frac{0,165}{44} + \frac{1}{28,35}} = 0,096 \text{ кмоль/кмоль}$$

Парциальное давление диоксида углерода в газе, равновесном с насыщенным абсорбентом:

$$P_{CO_2 H}^* = K \cdot x_{CO_2 K} \quad (41)$$

где K – коэффициент Генри, кПа.

$$P_{CO_2 H}^* = 23594 \cdot 0,096 = 2,3 \text{ МПа}$$

Движущая сила внизу колонны составит:

$$\Delta P_H = P_{CO_2 H}^* - P_{CO_2 H} \quad (42)$$

$$\Delta P_H = 2,3 - 0,742 = 0,618 \text{ МПа}$$

Парциальное давление диоксида углерода в очищенном газе:

$$P_{CO_2 B} = y_{CO_2 K} \cdot P \quad (43)$$

Конечное содержание диоксида углерода в газе:

$$y_{CO_2 K} = \frac{\frac{0,01}{44}}{\frac{0,01}{44} + \frac{100 - 0,01}{8,61}} = 0,00002 \text{ кмоль/кмоль}$$

$$P_{CO_2 B} = 0,00002 \cdot 2,5 = 56 \text{ Па}$$

Парциальное давление в равновесном с раствором МДЭА газе равно нулю. Отсюда движущая сила процесса в верхней части колонны:

$$\Delta P_B = 50 - 0 = 50 \text{ Па}$$

Определим движущую силу процесса абсорбции:

$$\Delta P_{cp} = \frac{\Delta P_H - \Delta P_B}{2,3lg \frac{\Delta P_H}{\Delta P_B}} \quad (44)$$

$$\Delta P_{cp} = \frac{618000 - 50}{2,3lg \frac{618000}{50}} = 68 \text{ Кпа}$$

Для определения коэффициента массопередачи рассчитаем коэффициент φ :

$$\varphi = \frac{K \cdot M_{p-pa}}{\rho_{p-pa}} \quad (45)$$

$$\varphi = \frac{23594 \cdot 28,35}{1020} = 655$$

Коэффициент массоотдачи от газовой фазы определяется следующим образом:

$$\beta_y = \frac{Nu \cdot D_y \cdot \rho_y}{d_{\text{экв}} \cdot P_{\text{инерт}} \cdot M_{\text{газа}}}, \quad (46)$$

где Nu – критерий Нуссельта;

D_y – коэффициент диффузии диоксида углерода;

$d_{\text{экв}}$ – эквивалентный диаметр щелевых зазоров уголкового насадки;

$P_{\text{инерт}}$ – среднее парциальное давление газа.

Критерий Рейнольдса:

$$Re = \frac{4 \cdot w \cdot \rho_y}{\sigma \cdot \mu}, \quad (47)$$

где μ – вязкость газовой смеси, Па*с.

w – рабочая скорость газа, м/с.

σ – удельная поверхность, м²/м³.

Во избежание уноса распыленной жидкости с газом максимальная скорость газа ограничивается 5-5,5 м/с, при плотности орошения 30-55 м/ч.

$$Re = \frac{4 \cdot 5 \cdot 0,78}{80 \cdot 0,00001185} = 16455$$

Коэффициент диффузии:

$$D_y = D_0 \cdot \frac{P_0}{P} \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}, \quad (48)$$

где $D_0 = 0,116 \cdot 10^{-4}$ м²/с – коэффициент диффузии диоксида углерода при нормальных условиях [29].

$$D_y = 0,116 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{0,1}{2,5} \cdot \left(\frac{333}{273}\right)^{\frac{3}{2}} = 6,25 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$$

Критерий Прандтля:

$$Pr = \frac{\mu}{\rho_y \cdot D_y} \quad (49)$$

$$Pr = \frac{1,185 \cdot 10^{-3}}{0,78 \cdot 6,25 \cdot 10^{-7}} = 24$$

Критерий Нуссельта:

$$Nu = 0,027 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{0,33} \quad (50)$$

$$Nu = 0,027 \cdot 16455^{0,8} \cdot 240000^{0,33} = 3824$$

Среднее парциальное давление инертного газа:

$$P_{\text{инерт}} = P \cdot \left(1 - \frac{y_{\text{CO}_2 \text{ К}} + y_{\text{CO}_2 \text{ Н}}}{2}\right) \quad (51)$$

$$P_{\text{инерт}} = 2,8 \cdot \left(1 - \frac{0,00002 + 0,265}{2}\right) = 2,42 \text{ Мпа}$$

Коэффициент массоотдачи:

$$\beta_y = \frac{3 \, 637,4 \cdot 5,3 \cdot 10^{-7} \cdot 0,66}{0,715 \cdot 2,42 \cdot 14,75} = 4,98 \cdot 10^{-2}$$

Коэффициент диффузии диоксида углерода в растворе:

$$D_x = 3,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$$

Критерий Рейнольдса:

$$Re = \frac{4 \cdot L}{\sigma \cdot \mu \cdot 0,785 \cdot D^2} \quad (52)$$

$$Re = \frac{4 \cdot 794,7}{80 \cdot 0,5 \cdot 0,785 \cdot 2,8^2} = 12,8$$

Критерий Прандтля:

$$Pr = \frac{80 \cdot 10^{-3}}{1030 \cdot 3,5 \cdot 10^{-9}} = 2,2 \cdot 10^4$$

Критерий Галилея:

$$Ga = \frac{g \cdot \rho^2 \cdot l^3}{\mu^2}, \quad (53)$$

где l – определяющий размер насадки, м.

$$Ga = \frac{9,81 \cdot 1030 \cdot 0,45^3}{(80 \cdot 10^{-3})^2} = 0,14 \cdot 10^6$$

Критерий Нуссельта:

$$Nu = 0,00595 \cdot Re^{0,67} \cdot Pr^{0,33} \cdot Ga^{0,33} \quad (54)$$

$$Nu = 0,00595 \cdot 12,8^{0,67} \cdot (2,2 \cdot 10^4)^{0,33} \cdot (0,14 \cdot 10^6)^{0,33} = 444$$

Коэффициент массоотдачи от жидкости газу:

$$\beta_x = \frac{Nu \cdot D_x}{d_{\text{ЭКВ}}} = \frac{444 \cdot 3,5 \cdot 10^{-9}}{0,715} = 2,17 \cdot 10^{-2}$$

Коэффициент массопередачи:

$$K_{\Delta p} = \frac{1}{\frac{1}{\beta_y} + \frac{\varphi}{\beta_x}}, \quad (55)$$

где φ – коэффициент распределения.

$$K_{\Delta p} = \frac{1}{\frac{1}{0,0498} + \frac{10}{0,0217}} = 0,00405 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$$

Суммарная поверхность тарелок

$$F = \frac{M}{K \cdot \Delta \bar{Y}_{cp}} \quad (56)$$

$$F = \frac{0,021}{0,00405 \cdot 0,0062} = 840 \text{ м}^2$$

Площадь занятая переливными устройствами

$$f = \varphi \cdot 0,785 \cdot d^2 \quad (57)$$

$$f = 1 \cdot 0,785 \cdot 3,2^2 = 8,04 \text{ м}^2$$

Требуемое число тарелок

$$n = \frac{F}{f} \quad (58)$$

$$n = \frac{840}{8,04} = 105$$

Высота колонны определяется по формуле:

$$H_k = h_n + h_v + (n - 1)h_p, \quad (59)$$

где h_n – высота нижней части колонны, м;

h_v – высота верхней части колонны, м;

h_p – высота между тарелками насадки равное 0,25м;

n – количество тарелок.

$$H_k = 0,6 + 0,4 + (105 - 1) \cdot 0,25 = 27 \text{ м}$$

4.4 Расчет реакторного блока синтеза метанола

4.4.1 Материальный баланс изотермических реакторов

При помощи методики математического моделирования можно посчитать материальный баланс реакторов.

Расход и состав газовых потоков, входящих и выходящих из реактора представлены в таблице 11:

Таблица 11 - Материальный баланс первого изотермического реактора

Наименование компонента	Вход в реактор		Выход из реактора	
	Состав, %об	Расход, кг/ч	Состав, %об	Расход, кг/ч
CO ₂	9,12	27085	7,1	14848
CO	17,90	33793	13,7	18350
N ₂	0,30	560	0,42	560
H ₂ O	0,36	431	1,02	885
CH ₄	3,24	3488	4,56	3488
CH ₃ OH	0,00	0,00	20,61	31506
H ₂	69,07	9312	52,58	5023
Ar	0,01	26,8	0,01	26,8
Итого	100	74685	100	74685

Расход и состав газовых потоков, входящих и выходящих из второго по счету реактора представлены в таблице 12:

Таблица - 12 Материальный баланс второго изотермического реактора

Наименование компонента	Вход		Выход	
	Состав, %об	Расход, кг/ч	Состав, %об	Расход, кг/ч
CO ₂	8,89	14105,35	0,3	510
CO	17,26	17831,96	0,2	310
N ₂	0,53	532	0,4	560
H ₂ O	0,07	44,17466	7,75	7104
CH ₄	5,74	3314	4,56	3314
CH ₃ OH	1,36	1575,303	18,7	30353
H ₂	66,14	4772,307	0,3	24,3
Ar	0,02	25,46	0,01	25,46
Итого	100	42200	100	42200

Суммарный расход полученного метанола, с учетом конденсации составляет 58766 кг/ч метанола, что больше базового значения 56800 кг/ч на 1509 кг/ч. Также стоит отметить что концентрация метанола-сырца выше заложенной в базовом проекте на 1,5%. Состав метанола-сырца представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Характеристики суммарного поток метанола-сырца

Наименование компонента	Вход	
	Состав, %масс	Расход, кг/ч
CO ₂	1,25	768,15
CO	0,78	533,54
N ₂	0,08	56
H ₂ O	11,11	7589,625
CH ₄	0,5	339,7
CH ₃ OH	86,03	58766,05
H ₂	0,37	251,908
Ar	0	2,613
Итого	100	68307,58

Высокая конверсия каскада хорошо согласуется с принятой проточной схемой. Расход газа, прошедшего стадию конденсации и сепарации метанола-сырца, не превышает 3% от газ поступающего на всас первой ступени сжатия компрессорного агрегата. Что позволяет использовать его для получения технологического или топливного газа отделения риформинга при помощи метанатора. Выбор такого способа использования газа мотивирован его составом. Достаточно низкие концентрации сырьевых компонентов, высокая концентрация метана и метанола при использовании в контуре синтеза снизят скорость реакции образования метанола. Если же отправить газ данного состава в отделение риформинга. метан и метанола прореагируют в печи риформинга, а остаточные оксиды углерода не окажут заметного влияния на равновесие. Состав газа, отправляемого на отделение риформинга представлен в таблице 14.

Таблица 14 - Состав несконденсировавшихся газов после сепарации

Наименование компонента	Вход	
	Состав, %об	Расход, кг/ч
CO ₂	3,48	484,5
CO	3,32	294,5
N ₂	6	532
H ₂ O	6,23	355,2
CH ₄	62,14	3148,3
CH ₃ OH	14,98	1517,65
H ₂	3,65	23,085
Ar	0,2	24,187
Итого	100	6379

4.4.2 Тепловой баланс изотермического реактора.

Конструктивно изотермический реактор синтеза метанола является кожухотрубчатый теплообменником. В межтрубном пространстве находится катализатор в трубном кипит вода под давлением. Для того чтобы температура кипения воды и оптимальная температура в зоне реакции согласовывались примем давление воды 3МПа.

Средние значения удельной теплоемкости газовой смеси при температурах в зоне реакции составляет 2,77 кДж/(кг*К). Уравнение теплового баланса первого реактора представлено ниже.

$$Q_{ф.р.} + Q_{p-iii} = Q_{ф.н.} + Q_{исп.в} \quad (60)$$

Таблица – 15 Тепловой баланс изотермического реактора

Приход,		Расход	
Тепло реагентов, ГДж/ч	44,43	Тепло продуктов, ГДж/ч	42,53
Тепло реакции, ГДж/ч	162	Тепло испарения воды, ГДж/ч	164
Итого	206,4	Итого	206,53

Для съема тепла реакции потребуется воды высокого давления:

$$G_{el} = Q_{исп.ел} / r_в \quad (61)$$

$$G_{el} = 164000 / 1,856 = 88000 \text{ кг/ч}$$

Тепловой баланс второго реактора каскада аналогичен так как нагрузка на них по метанолу, а, следовательно, и суммарный тепловой эффект реакции, расход котловой воды на поддержание температуры в зоне реакции приблизительно одинаковы. Тепло реагентов хоть и отличается, но в обоих реакторах приблизительно равно теплу продуктов ввиду изотермичности режима.

4.4.3 Конструктивный расчет изотермического реактора.

Определение требуемого объема катализатора первого реактора.

По данным [27] оптимальное время контакта синтез-газа с катализатором составляет менее 0,1 с. По расчетным данным материального баланса объемный расход синтез-газа на входе в первый реактор составляет $151000 \text{ м}^3/\text{ч}$. В условиях реакции его реальный объем составит $5786 \text{ м}^3/\text{ч}$ или $1,607 \text{ м}^3/\text{с}$

$$V_{кат} = V_{газ} / \tau \quad (62)$$

$$V_{кат} = 1,607 / 0,1 = 16,07 \text{ м}^3$$

То есть этот объем обеспечит скорость образования метанола более 10 мкмоль/(г*с) характерную для промышленных реакторов.

Для осуществления процесса выберем теплообменник, который обладает достаточным объемом межтрубного пространства для размещения катализатора.

Выберем реактор со следующими параметрами: диаметр 2000 мм, длина трубного пучка 10 м, диаметр трубок 25x2 мм, количество трубок 2800 шт, объем межтрубного пространства 17,66 м³, поверхность теплообмена 2200 м².

По конструкции реактор представляет собой цилиндрический одноходовой кожухотрубчатый теплообменник с прямыми трубами. Теплоноситель - вода высокого давления (давление 20 МПа, температура 200 °С) Циркуляция теплоносителя – принудительная.

Определим требуемую теплообменной поверхности изотермического реактора

Коэффициент теплопередачи определяет по следующей формуле

$$K = \frac{1}{\left(\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda_{ст}} + \frac{1}{\alpha_2}\right)} \quad (63)$$

где К-коэффициент теплопередачи

α_1 -коэффициент теплоотдачи от газового потока стенке

α_2 -коэффициент теплоотдачи от стенки к кипящей воде

Коэффициенты теплоотдачи для данного случае вычисляются по следующим формулам:

$$\alpha_1 = \frac{\lambda'_n}{d_3} (2,58 \cdot Re^{0,33} \cdot Pr^{0,33} + 0,94 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{0,4}), \quad (64)$$

$$\alpha_2 = \frac{3,4 \cdot \Pi^{1,8}}{1 - 0,025 \cdot \Pi}, \quad (65)$$

$$Re = \frac{\omega \cdot d \cdot \rho}{\mu}, \quad (66)$$

$$Pr = \frac{c \cdot \mu}{\lambda}. \quad (67)$$

где Π - давление воды, в бар

$$\alpha_1 = \frac{46,5}{1,2} (2,58 \cdot 15120^{0,33} \cdot 1,41^{0,33} + 0,94 \cdot 15120^{0,8} \cdot 1,41^{0,4}) = 8551 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2\text{К}}$$

$$\alpha_2 = \frac{3,4 \cdot 30^{1,8}}{1 - 0,025 \cdot 30} = 6200 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2\text{К}}$$

$$K = \frac{1}{\left(\frac{1}{8551} + \frac{0,002}{46,5} + \frac{1}{6200}\right)} = 3113 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2\text{К}}$$

Средняя разность температур вычисляется с использованием следующих формул:

$$\Delta t_{CP} = \frac{A}{2,3 \cdot \lg\left(\frac{\Delta t_{\delta} + \Delta t_M + A}{\Delta t_{\delta} + \Delta t_M - A}\right)}, \quad (68)$$

где Δt_{CP} - средняя разность температур горячего и холодного теплоносителей

$$A = (\delta T^2 + \delta t^2)^{0,5} \quad (69)$$

$$\delta T = T_1 - T_2 \quad (70)$$

$$\delta t = t_2 - t_1 \quad (71)$$

$$\Delta t_{CP} = 8,7 \text{ К}$$

Необходимая поверхность теплопередачи для первого реактора

$$F = \frac{Q}{K \Delta T} \quad (72)$$

$$F = 45000 / (3,113 * 8,7) = 1661 \text{ м}^2$$

Что меньше поверхности принятого теплообменника. Эскиз аппарата в Приложении А

4.5 Расчет метанатора

В процессе метанирования оксиды углерода будут гидрироваться до метана до момента исчерпания водорода в газовой смеси. Материальный баланс метанатора приведен в таблице 16

Таблица 16 - Материальный баланс метанатора

Наименование компонента	Вход		Выход	
	Состав, %об	Расход, кг/ч	Состав, %об	Расход, кг/ч
CO ₂	3,48	484,5	3,24	440,5
CO	3,32	294,5	2,7	234
N ₂	6	532	6,14	532
H ₂ O	6,23	355,2	7,73	430,2
CH ₄	62,14	3148,3	64,65	3198,8
CH ₃ OH	14,98	1517,65	15,34	1517,65
H ₂	3,65	23,085	0	0
Ar	0,2	24,187	0,2	24,187
Итого	100	6379	100	6378

Конструктивно метанатор является полочным реактором, снабженным одной полкой заполненной катализатором. Для данного процесса используется никельсодержащий катализатор НКМ-1. Объемный расход газа находится по формуле:

$$V = \frac{V_0 \cdot P_0 \cdot T}{P \cdot T_0} \quad (73)$$

$$V = \frac{6927 \cdot 1 \cdot 473}{30 \cdot 273} \quad (74)$$

$$V_{\text{кат}} = \frac{V}{\omega} \quad (75)$$

$$V_{\text{кат}} = V/w = 400/2000 = 0,2 \text{ м}^3$$

Скорость газового потока для катализаторов с выбранным соотношением плотности и диаметра частиц не должна превышать 0,5 м/с[27]. Исходя из этого рассчитаем диаметр аппарата:

$$D = \sqrt{\frac{V}{w_d \cdot 0,785}} \quad (75)$$

$$D = \sqrt{\frac{0,07}{0,5 \cdot 0,785}} = 0,42 \text{ м}$$

Тогда высота слоя катализатора

$$H = V_{\text{кат}} / (0,785 \cdot D^2) \quad (76)$$

$$H = 0,2 / (0,785 \cdot 0,42^2) = 1,45 \text{ м.}$$

Примем высоту слоя 1,5 м.

Выводы:

Расчеты показали, что для реализации предлагаемой технологии потребуется следующие основные аппараты:

- тарельчатый абсорбер диаметром 3,2 м, высотой 27,4 м;
- два одинаковых изотермических реактора синтеза диаметром 2 м, с длиной трубного пучка 10м;
- метанатор полочного типа диаметром 0,42 м, высота слоя катализатора 1,5 м.

Заключение

Эмиссия парниковых газов приводит к изменению климата и связанным с этим негативным явлениям. Основным парниковым газом по объемам выбросов и по значению является диоксид углерода. Происходит непрерывное накопление его в атмосферной оболочке. Создание технологий его вовлечения в производственные процессы является необходимым для дальнейшего развития мировой экономики и цивилизации в целом

Углекислый газ участвует в различных производственных циклах в разных качествах. Он может быть сырьём, продуктом и отходом производства. Существуют предпосылки для минимизации его роли как отхода производства, выражающиеся в наличии трех эффективных технологий его выделения из газовых смесей и крупнотоннажных технологий? использующих его в качестве сырья. Сочетая эти две группы технологий, можно создать производственный цикл, который позволит, ранее сбрасываемых в атмосферу, диоксид углерода превратить в полезное сырьё химического синтеза. В качестве такой связки возможно использовать абсорбцию диоксида углерода аминами и синтез метанола.

Технология получения метанола имеет большой потенциал для совершенствования. Она одновременно продуцирует углекислый газ как компонент дымовых газов и может использовать его как сырье. Выбранная концепция максимального использования всех технологических потоков привела к двум основным путям совершенствования. Это создание системы переработки дымовых газов, основанной на аминовом абсорбционном цикле, с вовлечением его компонентов в производственный процесс и замена принципа синтеза метанола с рециркуляционной схемы с четырехполочным адиабатическим реактором на проточную схему с двумя изотермическими реакторами, с повышением производительности и ряда других технологических параметров. Компоненты дымовых газов в чистом виде

могут быть сырьем для различных производств. Помимо диоксида углерода, на котором делается акцент в работе не менее важным является азот и вода.

Расчеты показали, что для реализации предлагаемой технологии потребуются следующие основные аппараты:

- тарельчатый абсорбер диаметром 3,2 м, высотой 27 м;
- два одинаковых изотермических реактора синтеза диаметром 2 м, с длиной трубного пучка 10 м;
- метанатор полочного типа диаметром 0,42 м, высота слоя катализатора 1,5 м.

При реализации предлагаемой технологии предполагается:

- выделить из дымовых газов 61,5 тонн/ч углекислого газа, причем не менее 16 тонн/час использовать для синтеза метанола;
- получить до 314 тонн/час технически чистого азота;
- вернуть в производственный цикл до 50 тонн/ч воды;
- повысить производительность агрегата синтеза метанола на 2 тонны/ч;
- увеличить производительность катализатора реакторного блока и повысить его пробег.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Demidov D.V., Mishin I.V., Mikhailov M.N. Gibbs free energy minimization as a way to optimize the combined steam and carbon dioxide reforming of methane // International Journal of Hydrogen Energy, 2011, V. 36 (10), P. 5941-5950.
2. Chen, L., Jiang, Q.Z., Song, Z.Z., Posarac, D., 2011. Optimization of Methanol Yield from a Lurgi Reactor. Chemical Engineering & Technology 34, 817-822.
3. Lommerts, B.J., Graaf, G.H., Beenackers, A., 2000. Mathematical modeling of internal mass transport limitations in methanol synthesis. Chemical Engineering Science 55, 5589-5598.
4. Manenti, F., Cieri, S., Restelli, M., Lima, N.M.N., Zuniga Linan, L., 2011b. Dynamic Simulation of Lurgitype Reactor for Methanol Synthesis. Chemical Engineering Transactions 24, 379-384.
5. Manenti, F., Cieri, S., Restelli, M., Lima, N.M.N., Zuniga Linan, L., Bozzano, G., 2012. Online Feasibility and Effectiveness of a Spatio-temporal Nonlinear Model Predictive Control. The Case of Methanol Synthesis Reactor. Computer Aided Chemical Engineering 30, 867-871.
6. Ramachandran N., Aboudheir A., Idem R. and Tontiwachwuthikul P.. Kinetics of the Absorption of CO₂ in to Mixed Aqueous Loaded Solutions of Monoethanolamine and Methyldiethanolamine. // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. No 8. P. 2608 – 2616.
7. Zhao S., Feron P.H.M., Deng L., Favre E., Chabanon EYan., S., Hou J., Chen V., Qi H. Status and progress of membrane contactors in post-combustion carbon capture: A state-of-the-art review of new developments // Journal of Membrane Science. 2016. Vol. 511. p. 180-206.
8. Атласкин А.А., Трубянов М.М., Янбиков Н.Р., Крючков С.С., Чадов А.А., Смородин К.А., Дроздов П.Н., Воротынцев В.М., Воротынцев И.В. Экспериментальная оценка эффективности мембранного каскада типа

«непрерывная мембранная колонна» в задачах выделения CO₂ // Мембраны и Мембранные Технологии. 2020. Т. 10, № 1. С. 42 - 53.

9. Атласкин А.А. Разделение газовых смесей в мембранном каскаде типа «Непрерывная мембранная колонна» дис. ... канд. техн. наук: 05.17.18: защищена 26.11.20: утв. 25.12.20 / Атласкин Артем Анатольевич - М., 2020. - 220 с. - Библиогр.: с.202-213

10. Арутюнов В.С. Окислительная конверсия метана // Успехи химии. 2005. - Т. 74. - № 12. - С. 1111-1137.

11. Афанасьев С.В., Рощенко О.С., Сергеев С.П.. Технология получения синтез-газа паровой конверсией углеводородов.// Химическая техника. Межотраслевой журнал для главных специалистов предприятий.2016. №6. С.30 – 32.

12. Афанасьев С.В., Садовников А.А., Гартман В.Л. и др. Промышленный катализ в газохимии. Монография. Под ред. д.т.н. С.В. Афанасьева. – Самара. Изд. СНЦ РАН. 2018. – 160с.

13. Афанасьев С.В., Сергеев С.П., Трифонов Д.И. Технология переработки углекислого газа в метанол.// Химическая техника. Межотраслевой журнал для главных специалистов предприятий. 2016.№3.С.41 – 43.

14. Афанасьев С.В., Сергеев С.П., Волков В.А. Современные направления производства и переработки диоксида углерода. //Химическая техника. Межотраслевой журнал для главных специалистов предприятий. 2016. № 11. С.30 – 33.

15. Афанасьев С.В., Трифонов К.И. Физико-химические процессы в техносфере. Учебник. Самара. Изд. СНЦ РАН. 2014. – 195 с.

16. Караваев М.М., Леонов В.Е., Попов Е.Г., Шепелёв Е.Т. Технология синтетического метанола. М.: Химия, 1984. – С. 187–189.

17. Караханов Э.А. Синтез-газ как альтернатива нефти. Часть I. Процесс Фишера-Тропша и оксо-синтез. / Соросовский образовательный журнал. 1997. - № 3. - С. 69-74.

18. Караханов Э.А. Синтез-газ как альтернатива нефти. Часть II. Метанол// Соросовский образовательный журнал. 1997. № 12. С. 65 – 69.
19. Кессель И. Б. Синтетические жидкие топлива // Актуальные проблемы газохимии: тр. москов. семинара по газохимии. 2002–2003 гг. – М.: Нефть и газ, 2004. – С. 41–62.
20. Кипнис М.А., Белостоцкий И.А., Волнина Э.А., Лин Г.И.. Синтез оксигенатов из синтез-газа на $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ – катализаторе: роль дегидратирующего компонента. // Катализ в промышленности. 2018. Т.18. №5. С.12 – 17.
21. Крылов О.В. Гетерогенный катализ М. : ИКЦ «Академкнига», 2004. — С. 616.
22. Лавренченко Г.К., Копытин А.В. Новые технологии извлечения CO_2 из дымовых газов тепловых станций// Научно-технический журнал. Технические газы. 2011. №2. С.32 – 42.
23. Лавренченко Г.К., Копытин А.В., Афанасьев С.В., Рощенко О.С. Повышение эффективности подачи диоксида углерода на синтез карбамида. //Научно-технический журнал. Технические газы. 2011. №2. С. 27 – 31.
24. Лавренченко Г.К., Копытин А.В., Пятничко А.И., Иванов Ю.В. Оптимизация состава абсорбента амины-вода узла извлечения CO_2 из дымовых газов.// Научно-технический журнал. Технические газы. 2011. №1. С. 31 – 40.
25. Лейтес И.Л., Аветисов А.К., Язвикова Н.В. и др. Исследование физико-химических свойств модифицированного МДЭА-абсорбента для тонкой очистки синтез-газа от диоксида углерода в производстве аммиака. // Химическая промышленность сегодня. 2003. № 1. С. 34 – 36.
26. Нефедов Б.К. Синтезы органических соединений на основе, оксидов углерода / Б.К. Нефедов. М.: Наука, 1978. — 223 с.
27. Носков А.С. Промышленный катализ в лекциях. М. : Калвис, 2009. № 8. - С. 5 Г.

28. Ола Дж. Метанол и энергетика будущего. Когда закончатся нефть и газ : пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 416 с.
29. Патент RU № 2378590. Линия ожижения диоксида углерода./ 2010 г.
30. Патент RU № 44066. Реактор синтеза метанола./ 2005 г.
31. Патент RU №2181117. Способ получения метанола./2002 г.
32. Патент RU № 2331626. Способ получения метанола./2008 г.
33. Патент RU № 2380629. Установка ожижения диоксида углерода. / 2010 г.
34. Писаренко Е.В., Саркисов П.Д., Гордеев Л.С. Моделирование энерго- и ресурсосберегающего процесса получения метанола из природного газа. // Тез. докл. Межд. конф. ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности, Москва, 2006. -С. 49-50.
35. Попова Н.М. Катализаторы селективного окисления и разложения метана и других алканов. Алматы: Былым, 2007.-С. 208.
36. Розовский А.Я. Каталитический: синтез метанола // Кинетика и катализ. 1999. - Т. 40. - № 6. - С. 854-878.
37. Розовский А.Я. Кинетика каталитических реакций с участием прочно («необратимо») хемосорбированных частиц // Кинетика и катализ. 1989.-Т. 30;-№ 3.-С. 533
38. Розовский А.Я. Механизм и кинетика реакций одноуглеродных молекул на Си-содержащих катализаторах // Кинетика и катализ.-2003.-Т. 44.-№ 3.-С. 391-411.
39. Розовский А.Я. Основные пути переработки метана и синтез-газа. Состояние и перспективы // Кинетика и катализ. — 1999. -Т. 40. -№3.- С. 358-371.
40. Розовский А.Я, Лин Г.И. Теоретические основы процесса синтеза метанола, Москва, Химия. 1990. 272 с.
41. Федоров Б.Г. Российский углеродный баланс: монография. – М.: Научный консультант. – 2017. – 82 с

42. Чариков Ю.В., Щукин В.П., Чариков А.В. Термодинамические основы совершенствования технологии синтеза метанола. Сборник трудов IV Международного экологического конгресса ELPIT-2013. Изд-во ТГУ, 2013. – Т.6.-334 с.

43. Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа / Р.А. Шелдон ; пер. с англ. под ред. С.М. Локтева. М.: Химия, 1987. -С. 248.

44 Шумяцкий Ю.И. Промышленные адсорбционные процессы М. : КолосС, 2009. – 184 с.

45. Ян Ю.Б. Синтезы на основе оксидов углерода. М. : Химия, 1987. - 264 с.

Приложение А

Эскиз изотермического реактора синтеза метанола

