

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ  
Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Применение реакции получения метанола для очистки газов  
синтеза аммиака**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Погромова Владимира Александровича

Научный руководитель

доцент, к.х.н.

должность, уч. ст., уч. зв.

\_\_\_\_\_

подпись, дата

И.А. Никифоров

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

\_\_\_\_\_

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2020 год

## ВВЕДЕНИЕ

Основными источниками оксидов углерода являются дымовые газы процессов сжигания топлива (содержание  $\text{CO}_2$  в дымовых газах 7–15%). Ежегодно в атмосферу посредством сжигания всех видов топлива поступает 15 миллиардов тонн диоксида углерода. Продукты процессов брожения, связанные с образованием газовых выбросов, содержат до 40%  $\text{CO}_2$ . При обжиге известняка содержание  $\text{CO}_2$  в отходящих газах до 35%, при производстве соды – 4–12% об.

Каталитическое окисление является наиболее рациональным методом обезвреживания отходящих газов промышленности от оксида углерода. Впрочем, наряду с оксидами углерода в зависимости от условий конкретного производства в газах могут содержаться и другие токсичные компоненты: диоксид серы, оксиды азота, пары различных углеводородов. Кроме того, в них часто присутствуют кислород, азот, пары воды и нередко механические примеси в виде различных пылей. Некоторые из данных примесей могут быть ядами для катализаторов последующих процессов.

Целью бакалаврской квалификационной работы является разработка и экономическое обоснование использования процесса синтеза метилового спирта вместо процесса метанирования при очистке технологического газа синтеза аммиака от примесей  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ .

Выпускная квалификационная работа состоит из 41 страницы и содержит следующие главы:

1 глава - Очистка отходящих газов от оксидов углерода;

2 глава - Химические основы процесса метанирования;

3 глава - Технология получения метанола из синтез-газа;

4 глава - Механизм сорбции;

5 глава - Общие сведения о структуре и физико-химических свойствах цеолитов;

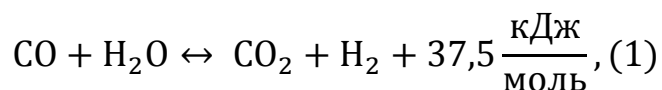
6 глава - Расчет реактора синтеза метанола;

7 глава - Экономический расчет.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **Очистка отходящих газов от оксидов углерода**

Процесс очистки газовых смесей с высоким содержанием CO осуществляется с использованием реакции водяного газа (конверсией с водяным паром), проводимой в присутствии оксидных железных катализаторов:

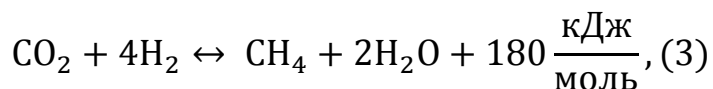
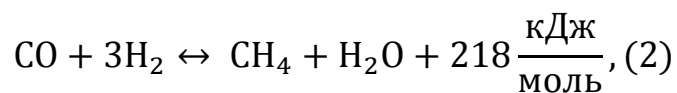


Процесс применим для очистки водорода, получаемого конверсией природного газа, кроме того, метод используют для изменения соотношения CO : H<sub>2</sub> в синтез-газе, а также для очистки защитной атмосферы, предназначенной для термической обработки металлов. В результате проведения данного процесса выходящий газ имеет состав: 99,7% (об.) H<sub>2</sub>; 0,02% CO; 0,01% CO<sub>2</sub>; 0,27% CH<sub>4</sub>.

Каталитическое гидрирование оксида и диоксида углеродов в метан обычно используется для очистки небольших остаточных количеств этих соединений (не более 2%) в газовых потоках после удаления основной массы их при помощи других методов. Метод используется особенно часто в тех случаях, когда присутствие метана не ухудшает условий дальнейшей переработки или использования газов.

### **Химические основы процесса метанирования**

Реакции метанирования оксидов углерода:



Путем каталитического гидрирования можно достичь высоких степеней превращения оксидов углерода в метан, так как, протекающие в большом избытке водорода, эти реакции являются практически необратимыми при температурах  $\approx 300\text{—}400\text{ }^\circ\text{C}$ .

Сочетание процессов метанирования (2,3) и конверсии оксида углерода с водяным паром (1) дало возможность отказаться от энергоемкой стадии очистки синтез-газа от CO медно-аммиачным раствором или жидким азотом и способствовало созданию высокоэкономичных агрегатов синтеза аммиака большой единичной мощности, в которых предъявляются особенно высокие требования к чистоте водородсодержащего газа относительно кислородсодержащих примесей.

Процесс метанирования осуществляется в адиабатическом режиме, поскольку тепловые потери из реактора с хорошей теплоизоляцией незначительны по сравнению с количеством выделяющейся в ходе реакции теплоты.

Наиболее распространенными катализаторами метанирования являются никелевые, стабилизированные оксидом алюминия. Они также могут быть активированы оксидами хрома.

Известные промышленные никель-алюминиевые катализаторы функциональны при температуре  $350 - 400^\circ\text{C}$ , никель-алюмохромовые - при  $200 - 250^\circ\text{C}$ . В случаях, когда в газе присутствует кислород, то на этих катализаторах он полностью гидрогенизируется.

### **Технология получения метанола из синтез-газа**

Промышленный синтез метанола включает три основные стадии:

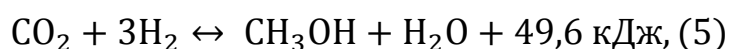
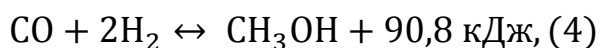
1. На первоначальном этапе проводится гидродесульфуризация - очистка газа от серы. За ним следует поглощение выделившегося при гидродесульфуризации сероводорода поглотителями на основе цинка. Сера является ядом для никелевых катализаторов конверсии, поэтому очистка от нее необходима.

2. На второй стадии осуществляется конверсия природного газа в синтез-газ (в основном паровая или пароуглекислотная). После охлаждения и конденсации водяных паров газ подвергают компрессии.

3. На третьем этапе осуществляется каталитический синтез метанола. Газ на выходе из реактора содержит 3-5%  $\text{CH}_3\text{OH}$ , после выхода газ охлаждают и конденсируют продукты реакции, а оставшийся газ смешивают с исходным газом и направляют снова в реактор. Получаемый метанол-сырец содержит не более 9,0% воды, этиловый, пропиловый, бутиловые и амиловые спирты, диметиловый эфир и другие органические соединения (ТУ 113-05-323-77).

4. Далее метанол-сырец подвергают ректификации в случае, если он не является товарным продуктом, на первом этапе отделяя легколетучие фракции, на втором – от воды и высококипящих элементов. В зависимости от марки, содержание воды в товарном метаноле не превышает 0,05-0,08%.

В основе процесса лежат следующие реакции:



Эти реакции являются обратимыми, гомогенными и протекают с уменьшением объема и выделением тепла. Поэтому равновесие можно сместить в сторону выхода продукта при повышении давления и понижении

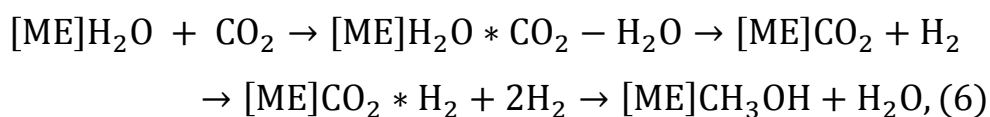
температуры. Однако, ввиду того, что при низких температурах скорость реакции снижается, используют нагревание.

Для синтеза метанола при высоком давлении (25-35 МПа) как правило применяют катализаторы на основе оксида цинка, активированного оксидом хрома. Обычная производительность катализаторов, используемых в синтезе при высоком давлении, составляет 1-2 кг метанола на 1 л катализатора в час.

Предпосылкой промышленного осуществления процесса синтеза метанола при низких давлениях ( $\approx 5$  МПа) является наличие катализатора, который должен обладать высокой активностью при относительно низких температурах. Исследования показали, что медьсодержащие катализаторы значительно более активны, чем цинк-хромовые. В свежем газе, идущем на синтез метанола высокого давления, вполне допустимы концентрации  $\text{H}_2\text{S}$ , равные 30 ppm и выше. Напротив, для медных катализаторов содержание каталитических ядов в расчете на  $\text{H}_2\text{S}$  ограничивают величиной 1 ppm. Лишь с появлением новых процессов очистки газа стало возможным снижать содержание сернистых соединений в синтез-газе до 0,1 ppm и благодаря этому достигать срока службы катализатора 3 года и более.

### **Механизм сорбции**

В настоящее время в научной литературе рассматриваются два варианта элементарных механизмов, имеющих место при синтезе метанола на Zn-Cu-Al катализаторах. Первый подход основан на том, что синтез метанола предваряется реакциями ударного замещения воды диоксидом углерода.



Второй подход основан на том, что основным веществом синтеза является молекула CO, которая, адсорбируясь на активном центре слабо

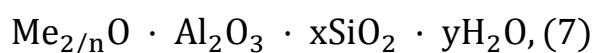
восстановленного катализатора, образует положительно заряженный хемосорбированный комплекс Me–CO.

### **Общие сведения о структуре и физико-химических свойствах цеолитов**

Цеолиты обладают структурой, образованной из сочленов через общие вершины тетраэдров  $[AlO_4]^-$  и  $[SiO_4]$ . Каждое включение типа  $[AlO_4]^-$  несет отрицательный заряд, по этой причине число таких тетраэдров равно числу противоионов - протонов или катионов, таких как  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  и др.

Структура цеолитов может содержать каналы и сообщающиеся между собой полости, в которых находятся катионы и молекулы воды. Внутрикристаллическая, или цеолитная вода, в одних цеолитах может быть постепенно и обратимо удалена (без изменения структуры каркаса), тогда как в других дегидратация или катионный обмен сопровождаются структурными изменениями.

Состав элементарной ячейки цеолитов может быть описан общей формулой следующего вида:



где  $n$  — валентность катиона щелочного металла;  $x$  - мольное отношение  $SiO_2/Al_2O_3$ , которое может принимать значения от 1 до 5 для низкокремнистых цеолитов и более 10 для высококремнистых цеолитов;  $y$  - число молей воды.

### **Расчет реактора синтеза метанола**

Состав газа, поступающего на синтез представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав газа

Наименование	Состав (% , об.)
--------------	------------------

Метан (CH <sub>4</sub> )	0,54
Диоксид углерода (CO <sub>2</sub> )	50 ppm
Оксид углерода (CO)	0,25
Аргон (Ar)	0,31
Водород (H <sub>2</sub> )	73,82
Азот (N <sub>2</sub> )	25,08

Для конструкционного расчета реактора принимаем следующие параметры процесса:

Таблица 2 – Параметры процесса

Параметр	Значение
Рабочая температура в аппарате	240-250°C
Температура на выходе из реактора	260°C
Количество подаваемого газа	9511,1 кмоль/ч

Таблица 7 – Приход веществ

Наименование вещества	Формула	Молярная масса, г/моль	Состав, % (об.)	Приход, м <sup>3</sup> /ч	Приход, кг/ч
Диоксид углерода	CO <sub>2</sub>	44,01	0,01	10,66	20,93
Оксид углерода	CO	28,01	0,27	584,23	666,02
Водород	H <sub>2</sub>	2,02	73,79	157256,90	14153,12
Азот	N <sub>2</sub>	28,01	25,08	53458,17	66822,71
Метан	CH <sub>4</sub>	16,04	0,54	1150,76	823,95
Аргон	Ar	39,95	0,31	660,60	1177,84
<b>Итого:</b>			<b>100,00</b>	<b>213121,32</b>	<b>83664,57</b>

Таблица 8 – расход веществ



Наименование вещества	Формула	Молярная масса, г/моль	Состав, % (об.)	Расход, м <sup>3</sup> /ч	Расход, кг/ч
Метанол	CH <sub>3</sub> OH	32,04	0,26	543,27	777,12
Вода	H <sub>2</sub> O	18,02	0,01	19,00	8,57
Водород	H <sub>2</sub>	2,02	73,66	156159,81	14054,38
Азот	N <sub>2</sub>	28,01	25,22	53458,17	66822,71
Метан	CH <sub>4</sub>	16,04	0,54	1150,76	823,95
Аргон	Ar	39,95	0,31	660,60	1177,84
<b>Итого:</b>			<b>100,00</b>	<b>211991,61</b>	<b>83664,57</b>

### Экономические расчеты

Средняя стоимость 1 тонны метанола по России составляет порядка 25000 рублей за 1 тонну продукции. Таким образом получаем прибыль в год, равную:

$$P_{\text{ож}} = 25000 * 6526,8 = 163170000 \text{ рублей, (8)}$$

Теплота, затраченная на обогрев смеси реактора синтеза метанола, уже была рассчитана ранее и равна теплоте, вносимой газом в реактор:

$$Q_{\text{газа}} = 9511,1 * 2,95 * 240 = 6733859 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}, (9)$$

При теплоте сгорания природного газа равной 45 МДж/кг, с учетом 5% потерь в год понадобится:

$$m_{\text{газа}} = \frac{1683464,5 * 8400}{1000 * 45} * 1,05 = 329959 \text{ кг, (10)}$$

При удельном весе 1 м<sup>3</sup> равном 0,62 кг имеем объем газа:

$$V_{\text{газа}} = \frac{329959}{0,62} = 532191,9 \text{ м}^3, (11)$$

Тогда имеем цену газа:

$$C_{\text{газа}} = C_{\text{факт}} + \text{ССУ}, (12)$$

где ССУ – снабженческо-сбытовая услуга.

При оптовой цене  $10000\text{м}^3$  равной 4525 рублей и ССУ 132,2 рублей за  $10000\text{м}^3$

$$C_{\text{газа}} = \frac{532191,9 * 4525}{1000} + \frac{532191,9 * 132,2}{1000} = 2478524 \text{ рублей}, (12)$$

Общая разница по сумме прибыли от готовой продукции и сэкономленного газа на обогрев в год равна:

$$P_{\text{эк}} = 2478524 + 163170000 = 165648524 \text{ рублей}. (13)$$

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

1) разработана альтернативная технология очистки технологического газа.

2) в настоящее время существует возможность замены метанирования процессом синтеза метилового спирта без потери качества очистки.

3) проведены технологические и экономические расчеты реактора синтеза метанола, по результатам которых годовая прибыль производства составляет 165648524 рублей.