

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Исследование параметров одностадийного реактора конверсии метана в
метанол**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности Института химии

Савченко Антона Константиновича

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 2021 год

ВВЕДЕНИЕ

К числу главных крупнотоннажных продуктов в химической промышленности относят метанол. Такие важные химические соединения как фармацевтические препараты, органические химикаты, волокна, пластмассы, синтетические смолы, пестициды, метилтретбутиловый и третиамилловый эфиры, которые используются для повышения октанового числа, вырабатываются благодаря метанолу. Метиловый спирт используют для полной или частичной замены автомобильных топлив. С начала 90-х годов и до настоящего времени спрос и предложение на метанол в мире только увеличивался.

В последнее время сильно увеличился интерес к применению в качестве сырья природного газа для нефтехимической промышленности, что обусловлено, в основном, возрастанием дефицита нефтяных углеводородных ресурсов. Ввиду этого прилагаются большие усилия в поиске новых и эффективных способов конверсии как непосредственно природного газа, так и метана, который является его основным компонентом.

Целью данной работы является исследование химико-технологического процесса конверсии метана в метанол при помощи модельных представлений.

Была создана адекватная математическая модель реакторного блока одностадийной конверсии метана в метанол, на которой были проведены испытания медьсодержащих катализаторов окислительной конверсии метана.

Бакалаврская работа Савченко Антона Константиновича на тему «Исследование параметров одностадийного реактора конверсии метана в метанол» представлена на 59 страницах и состоит из двух глав:

1 – ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

2 – ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе бакалаврской работы осуществлен поиск литературных данных о катализаторах синтеза метанола и конверсии метана, а также общих сведений по традиционному и одностадийному способу получения метанола.

Без катализаторов конверсия метана в кислороде протекает при температуре 1100 °С и выше. На получение катализаторов, которые позволяют провести кислородную конверсию метана рядом с термодинамическим равновесием (750–850 °С) с минимумом побочных продуктов, направлены силы исследователей. Как полное, так и частичное окисление метана способны катализировать металлы платиновой группы. В качестве катализаторов кислородной конверсии метана исследованы такие металлы как кобальт и никель на носителях. Катализаторы кобальта селективны и активны в кислородной конверсии метана при температуре выше 900 °С. Никель, имеющий высокую дисперсность, активен при меньшей температуре, а также деактивируется из-за высокой скорости коксообразования. Ввиду этого изучение свойств и создание биметаллических никель-кобальтовых катализаторов, представляет особый интерес, так как они могли бы сочетать достоинства включённых компонентов.

В настоящее время для попутных нефтяных газов углекислотная конверсия является актуальным процессом. Непосредственно углекислотная конверсия имеет такое преимущество перед паровой, как повышение степени превращения метана и диоксида углерода. Так как мировые выбросы двуокиси углерода огромны, а степень его использования в промышленности низкая, то увеличение количества процессов, которые применяют двуокись углерода, является перспективным направлением газохимии.

Традиционный метод получения метанола продолжает развиваться, изобретаются и патентуются новые технологии, улучшающие химико-технологический аспект данного способа. Так, например, создана новая

технология производства метанола паровой конверсией, которая включает получение синтез-газа путём конверсии с определённым избытком водорода, а именно добавление водорода в количестве 15% по объёму к частично окисленному синтез-газу.

Также продолжают разработки новых катализаторов получения синтез-газа. Так, был разработан метод приготовления катализатора, носитель которого состоит из спрессованных и спечённых металлических волокон в виде пористого листа фехрали, который имеет состав Cr - 20%, Al - 4,75%, Y - 0,27%, 1-2% - другие элементы, а остальное - Fe.

Похожим изобретением является наноструктурированный катализатор, содержащий перовскитоподобный оксид гадолиния и кобальта. Данный катализатор способен обеспечивать выход синтез-газа, близкий к стехиометрическому.

Для увеличения производительности работающих промышленных установок для синтеза метилового спирта, эффективным методом является математическое моделирование. Применение математической модели даёт возможность рассчитать как отрицательные, так и положительные эффекты от улучшения схемы технологического процесса: дезактивацию катализатора, изменение производительности установки и т.д..

Комплекс программ CHEMCAD, благодаря которому моделируются адекватные компьютерные схемы разнообразных химико-технологических производств, является эффективным инструментом решения приведённых выше задач.

На данный момент синтез-газ, в первую очередь, производят из природного газа углекислотной, а также парокислородной конверсией. Получение из синтез-газа химических веществ получает индивидуальное значение в последнее время, в связи с ростом спроса на нефтепродукты и ограниченностью мировых нефтяных запасов.

В последние годы из-за изменения базы сырья (переход на природный газ), модернизации способов очистки газа и модификации техники во многих

странах применяют цинк-медь-алюминиевые и цинк-медные катализаторы. Медьсодержащие катализаторы более активны, чем цинк-хромовые, притом наибольшая активность их наблюдается при 220—260 °С. Благодаря этой особенности медьсодержащие катализаторы обычно классифицируются как низкотемпературные. Большая активность при небольших температурах даёт возможность проводить процесс при более низком давлении (ниже 200 кгс/см²), что сильно упрощает аппаратное оформление. Освоен и разработан в промышленном масштабе такой катализатор, как СНМ-1 (Северодонецкий низкотемпературный метанольный). У его невосстановленного образца химический состав следующий: 52—54% CuO, 26—28% ZnO, 5—6% Al₂O₃, насыпная масса 1,3—1,5 кг/м³, удельная поверхность 80—90 м²/г, пористость ~50%.

Нужно отметить, что катализаторы, содержащие медь, по сравнению с цинк-хромовыми имеют меньшую термостойкость, а также имеют большую чувствительность к каталитическим ядам. Катализатор на основе меди быстро понижает активность в случаях перегрева, а при наличии сернистых соединений отравляется, образуя сульфид меди.

В процессах газовой, нефтеперерабатывающей, холодильной промышленности, при очистке и выделении парафинов широко используются цеолиты, имеющие ситовые свойства, а также особенности химического состава и ионообменные свойства. Многие процессы производства моторного топлива, например крекинг, изомеризация и алкилирование, производятся на катализаторах на цеолитной основе, в связи с их высокой прочностью гранул, селективностью, устойчивостью по отношению к сернистым и азотсодержащим соединениям и термической стабильностью.

До 60-х годов 20-го века метиловый спирт получали только на цинкхромовом катализаторе при параметрах температуры 300-400°C и давлении 25-40 МПа. Впоследствии развилось получение метилового спирта на медьсодержащих катализаторах (медьцинк-алюминиевым,

медьцинкалюмохромовом или др.) при температуре 200-300°C и давлении 4-15МПа. В наше время промышленный способ получения метилового спирта состоит из конверсии синтез-газа.

На сегодняшний день ни один катализатор не может превращать метан (CH_4) и кислород (O_2) непосредственно в метанол (CH_3OH) при низких температурах. В течение более 100 лет избирательное окисление этого алкана осталось нерешенным. Это преобразование, тем не менее, важно для использования наших запасов природного газа, особенно тех, которые расположены в отделенных полях или в скважинах с затруднительным расположением, которые не могут быть доступны большим, капиталоемким объектам риформирования.

Во второй главе бакалаврской работы описана созданная модель производства метанола одностадийной конверсией метана, а также результаты произведённых расчётов.

Условия, при которых происходит превращения метана в метанол в одну стадию достаточно мягкие, по сравнению с производством метанола из синтез-газа. Несомненно, конверсия метана в метанол может также происходить в сильной окислительной среде с использованием катализаторов на основе благородных металлов, но такие процессы более дорогие и имеют низкую селективность по метанолу. И напротив, цеолиты, содержащие в своей структуре медь, могут способствовать строго стехиометрическому окислению метана в щадящих условиях с высокой селективностью по метанолу.

Схема математической модели производства метанола окислением метана в одну стадию была построена при помощи палитры стандартных блоков пакета прикладных компьютерных моделирующих программ и представлена на рисунке 1.

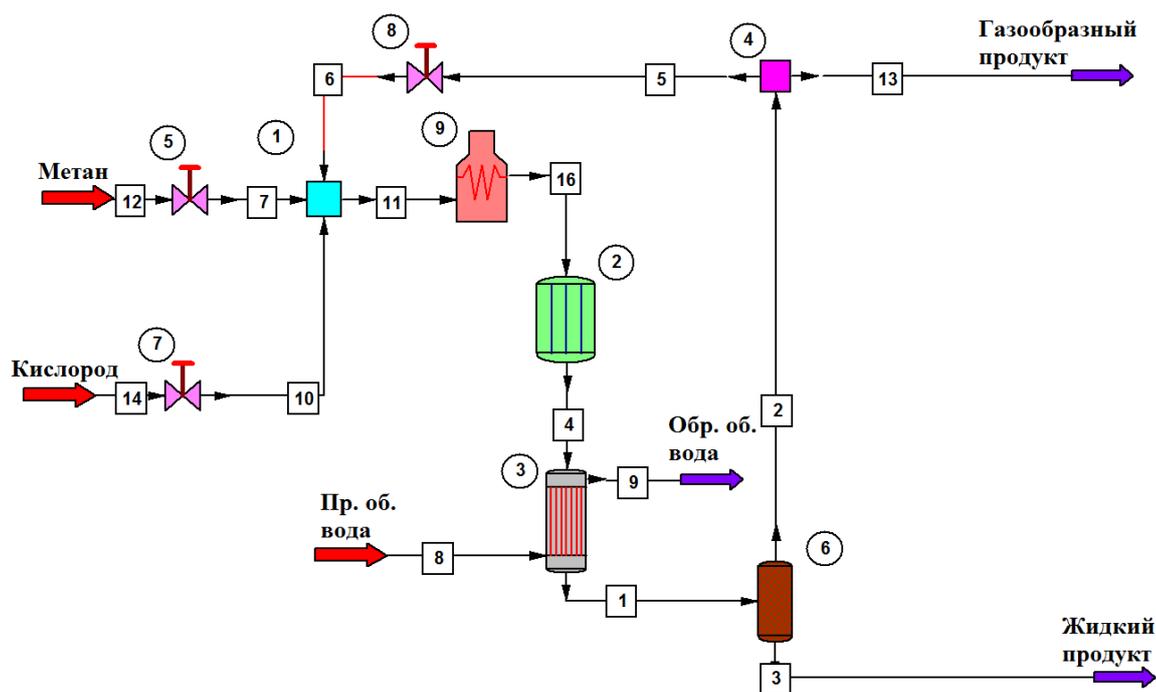


Рисунок 1 – Предлагаемая химико-технологическая схема
одностадийной конверсии метана в метанол.

1 - точка смешения, 2 - реактор, 3 - холодильник-конденсатор, 4 - точка разделения, 5,7,8 - регулирующий клапан, 6 - газо-жидкостной сепаратор, 9 - трубчатая печь.

Реактор окисления было принято рассчитывать как реактор идеального вытеснения(РИВ). Реактор идеального вытеснения является длинным каналом, в котором, в поршневом режиме, движется реакционная смесь.

Во время проведения химической реакции с участием двух и более компонентов, перемешивание реагентов является необходимым условием протекания реакции. В реакторе идеального вытеснения, в отличие от реактора идеального смешения, перемешивание является не глобальным, а локальным, то есть происходит в каждом элементе потока. Перемешивания по оси реактора между соседними элементами нет.

Давление в реакторе атмосферное, а реакция происходит только в паровой фазе. В модели реактора используется изотермический тепловой режим с заданием температуры 225°C. Степень превращения рассчитывается исходя из объёма реактора, который изначально был принят как 12,4 м³.

Данный объём был принят исходя из степени превращения в публикациях лабораторных исследований.

Были использованы 4 типа катализатора с известной энергией активации, которые были упомянуты в литературном обзоре.

Первый катализатор – медьсодержащий морденит (Cu-MOR). Химическая формула морденита – $(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{K}_2)_4[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$. Соотношение $\text{Cu}/\text{Al} = 0,33$. Этот катализатор продемонстрировал широкий спектр характеристик при конверсии метана в метанол. Ключевыми факторами производительности метанола является природа связывания меди с противоионами и способ ионного обмена катионов меди. Энергия активации $E_a^1 = 149$ кДж/моль.

Второй катализатор - медьсодержащий шабазит (Cu-SSZ-13). Химическая формула шабазита – $(\text{Ca}, \text{Na}_2)[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Соотношение $\text{Cu}/\text{Al} = 0,4$. Имея меньший размер пор, чем у медьсодержащего морденита (Cu-MOR), он производит большее количество метанола отнесённого на один атом меди [N1]. Энергия активации $E_a^2 = 142$ кДж/моль.

Третий катализатор - медьсодержащий шабазит, модернизированный катионами натрия (Cu-Na-SSZ-13). Соотношение $\text{Cu}/\text{Al} = 0,50$. Энергия активации $E_a^3 = 100$ кДж/моль.

Четвёртый катализатор - медьсодержащий цеолит Socony Mobil-5 (Cu-ZSM-5). Соотношение $\text{Cu}/\text{Al} = 0,38$. Известно о высокотемпературной активации Cu-ZSM-5, которая приводит к образованию комплекса моно-(μ-оксо)дикопера (II) $([\text{Cu}_2(\mu\text{-O})]^{2+})$. Имеется предположение, что данный комплекс отвечает за активность Cu-ZSM-5, а также за селективное окисление метана в метанол. $E_a^4 = 66$ кДж/моль.

На рисунке 2 представлена диаграмма зависимости расхода метанола и воды от типа катализатора.

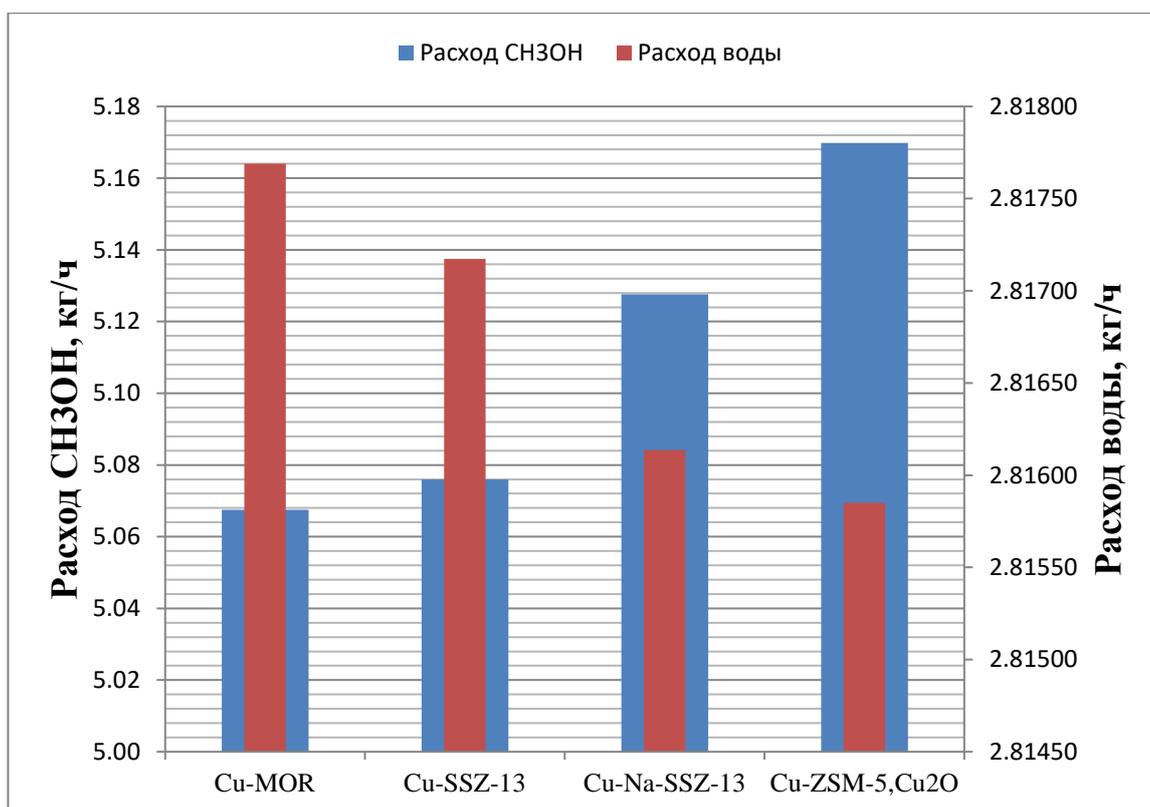


Рисунок 2 – Зависимость расхода метанола и воды от типа катализатора
 Моделируемый реактор имеет соотношение высоты реактора к диаметру равное 2. Плотность стали, из которой изготавливается реактор 7900 кг/м³.

Сталь - 18Х2Н4МА, конструкционная легированная высококачественная. Применяется для ответственных деталей, к которым предъявляются требования высокой прочности, вязкости и износостойкости, а также для деталей, подвергающихся высоким вибрационным и динамическим нагрузкам. Сталь может применяться при температуре от -70 до 450 °С. Стоимость одной тонны - 70000 рублей.

На рисунке 3 представлена зависимость стоимости материалов реактора и выхода метанола от объёма реактора.

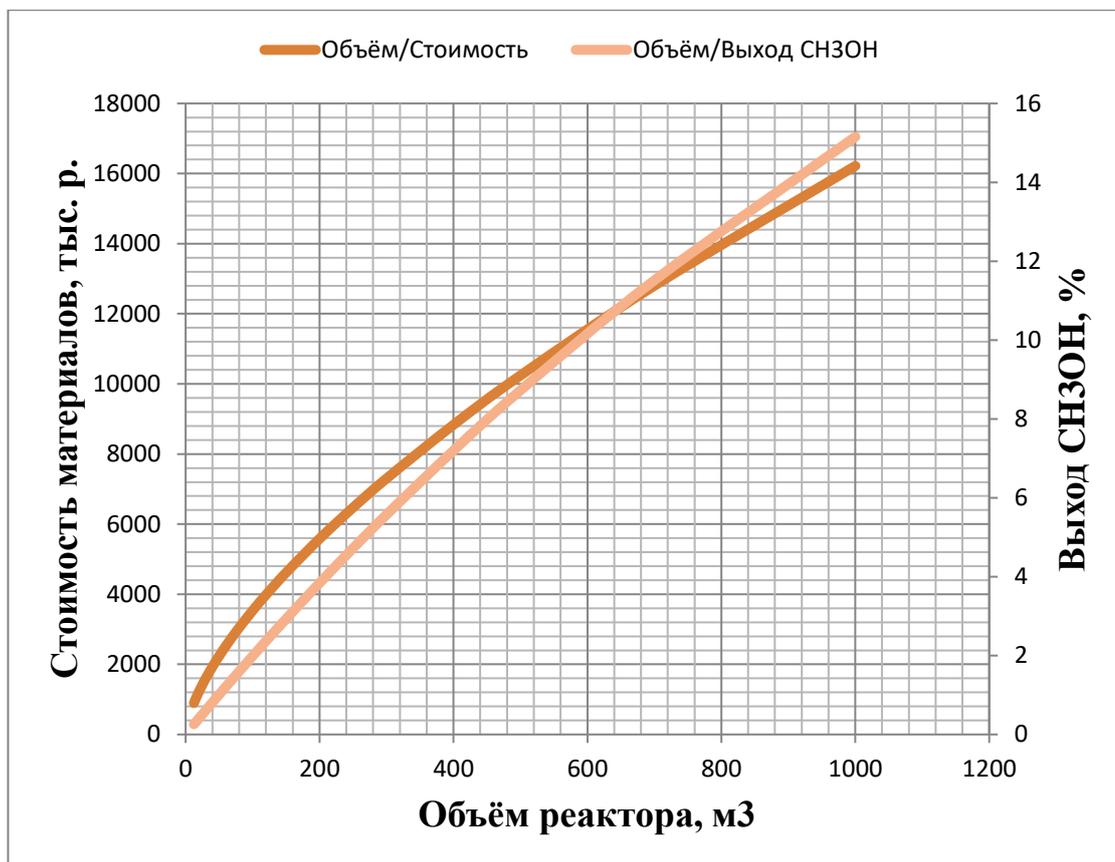


Рисунок 3 – Зависимость стоимости материалов реактора и выхода метанола от объёма реактора

Существенная степень превращения метана наблюдается при объёме реактора 400,00 м³ и равна 10,49%. Масса реактора составит 126,19 т, а на закупку материалов для такого аппарата придётся потратить около 8,83 млн. руб. Высота такого реактора составит 12,68 м, а диаметр 6,34 м.

Расход метанола в таком реакторе будет равен 143,98 кг/ч, воды - 73,79 кг/ч, а оксидов углерода - 90,44 кг/ч. Массовое содержание метанола в продукте составит 66,12 %масс.

ВЫВОДЫ

1. На основе проведённого анализа литературы были выявлены несколько перспективных катализаторов одностадийного синтеза метанола. Самым эффективным катализатором из ряда Cu-MOR, Cu-SSZ-13, Cu-Na-SSZ-13, Cu-ZSM-5 оказался медьсодержащий цеолит Socony Mobil-5 (Cu-ZSM-5).

2. Была предложена и смоделирована химико-технологическая схема одностадийной конверсии метана в метанол, по которой были проведены расчёты, показавшие, что расход метанола при использовании катализатора Cu-ZSM-5 на 2,033% выше, чем у Cu-MOR.

3. Рассчитанный объём реактора, при котором степень конверсии метана равна 10,49% составил 400 м^3 , длина цилиндрической части реактора равна 12,68 м, а диаметр 6,34 м.

4. Рассчитанная стоимость материала для изготовления реактора одностадийной конверсии метана полученных размеров составила 8,83 млн. руб.