

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ УСТАНОВКИ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНОЛА
ОДНОСТАДИЙНЫМ МЕТОДОМ**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 2 курса 252 группы

направления 18.04.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Леонкиной Татьяны Олеговны

Научный руководитель

доцент, к.х.н., доцент

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 Магистерская работа Леонкиной Т.О. посвящена разработке модели установки получения метанола одностадийным методом с целью оценки эффективности технологии одностадийного синтеза метанола и возможности ее промышленного применения.

Метанол является одним из важнейших по значению и масштабам производства органическим продуктом, выпускаемым химической промышленностью.

В настоящее время метанол является одним из самых потребляемых товаров в мире, мировой спрос на метанол в настоящее время оценивается в 70 млн тонн в год при темпах роста 6–8% в год и ожидается, что он достигнет более 90 миллионов тонн в год в ближайшие годы [1]. Метанол - важный продукт с широким диапазоном применения.

Метанол сегодня является одним из важнейших видов сырья для химической промышленности, и большая его часть расходуется на получение самых разнообразных химических продуктов и материалов. На рисунке 1 представлена разбивка потребления метанола. Самый высокий спрос на метанол приходится на производство формальдегида (30%), затем МТБЭ (12%), топлива (12%), уксусная кислота (10%). Около 6% метанола используется для производства ДМЭ [2].

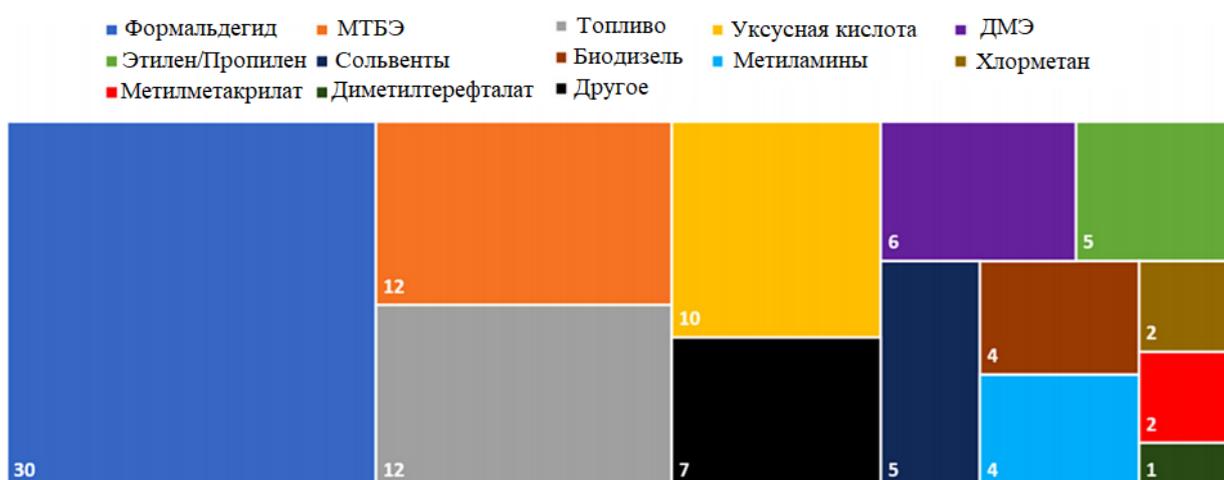


Рисунок 1 – Направления использования метанола (%)

Промышленное производство метанола работает в течение почти столетия через непрямой двухэтапный процесс: производство синтез-газа (смесь CO и H₂) путем паровой конверсии метана и синтез метанола из синтез-газа. Хотя этот метод имеет сравнительно высокий выход метанола, процесс включает две высокотемпературные ступени, является дорогим и чувствительным к отравлению серой. Напротив, прямое преобразование метана имеет явные экономические и экологические преимущества, поскольку оно позволяет избежать дорогостоящей и экологически вредной стадии получения синтез-газа [3].

Прямая низкотемпературная конверсия метана (CH₄) в метанол (CH₃OH) — это одна из «мечтательных» реакций современного катализа. Процесс прямого низкотемпературного преобразования метана в метанол был бы весьма желателен и позволил бы использовать большие ресурсы природного газа [4].

Целью работы является оценка эффективности технологии одностадийного синтеза метанола и возможности ее промышленного применения.

Магистерская работа Леонкиной Татьяны Олеговны «Оценка эффективности установки получения метанола одностадийным методом» состоит из 52 страниц и содержит следующие главы:

Глава 1 – ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 – Физико-химические основы процесса синтеза метанола. Химизм процесса;

1.2 – Теоретические основы процесса. Основные параметры и их влияние на протекание процесса;

1.3 – Катализаторы процесса;

1.4 – Технология производства метанола. Основные этапы;

1.5 – Материальный баланс установки.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Основные принципы моделирования химических веществ

2.2 Основные принципы моделирования реактора

2.3 Моделирование прямого окисления метана в метанол

2.4 Материальный баланс установки

3.1 Сравнительный анализ технологий

Основное содержание работы. В первой главе магистерской работы выполнен литературный обзор. Представлена информация о физико-химических основах двухстадийной технологии синтеза метанола, об используемых в промышленности катализаторах, изложена информация об основных этапах двухстадийной технологии производства, описана схема и основные параметры процесса, составлен материальный баланс установки производства метанола по двухстадийной технологии.

В промышленности существует двухэтапный процесс косвенного преобразования метана в метанол [5-7]. Во-первых, синтез-газ ($\text{CO} + \text{H}_2$) генерируется в результате реакции риформинга метана с паром (уравнение 1), и затем в процессе реакции синтез-газа будет образовываться метанол (уравнение 2) [8]. Также получение метанола из синтез-газа включает реакции гидрирования диоксида углерода и обратные водно-газовые реакции (уравнения 3-5). Этапы необходимо выполнять при высоких температурах и давлениях, поэтому процесс является дорогостоящим и энергоемким. Кроме того, одновременно производится значительное количество CO_2 , являющегося одним из основных газов с парниковым эффектом.

Таким образом, прямой маршрут, включающий превращение метана в метанол (уравнение 5), особенно при мягких условиях реакции - тема, представляющая интерес для исследователей всего мира [9-14].





Основой всех существующих процессов являются медные катализаторы, отличающиеся высокой активностью и селективностью и практически везде такие процессы проводятся в газовой фазе.

Катализаторы, имеющие в своей структуре медь, способны проявлять свою максимальную активность в диапазоне температур 220-280°C и давлении 3–5 МПа. Основными компонентами катализатора, широко используемого в промышленности, являются CuO, ZnO, Al₂O₃ с приблизительным соотношением Cu:Zn:Al = 60:30:10.

Материальный баланс установки представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав потоков на входе в установку и выходе с установки

Приход	
Компонент	кг/ч
Природный газ	
C ₂₊	2504
CH ₄	34175
CO ₂	176
N ₂	370
Водяной пар	114005

Расход	
Компонент	кг/ч
Метанол-сырец	
CH ₃ OH	61471
H ₂ O	10643
Технологический конденсат	66173
Продувочный газ к ТК (топливо)	
CH ₃ OH	394

Отходящий газ	
CH ₃ OH	26
CH ₄	18
CO	1
CO ₂	234
H ₂	1
Итого:	151511

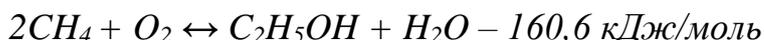
CH ₄	5229
CO	828
CO ₂	2240
H ₂	4164
N ₂	369
Итого:	151511

Дополнительно для обеспечения технологического процесса в печь подается 1940 кг/ч топливного природного газа. Суммарное количество метана, поступающего на установку, составляет 36115 кг/ч. Таким образом, на образование 1 т метанола требуется 0,588 т метана. Расходный коэффициент составил 1,702.

Во второй главе представлена экспериментальная часть. Описаны основные принципы моделирования химических веществ. Представлена информация о методах расчёта давления насыщенных паров, методах расчёта теплоемкости, рассмотрены основные принципы моделирования реактора, приведены области моделируемых процессов и методы расчета скорости химической реакции, методы расчета давления в реакторе, методы расчета теплот химических реакций, расчет кинетики химических реакций, температуры смеси в реакторе, потери тепла и т.д. Приведены исходные данные для моделирования процесса синтеза метанола. Представлена модель одностадийной технологии синтеза и описан принцип работы схемы. Представлен материальный баланс по разработанной модели. Приведена диаграмма,

отражающая сравнение эффективностей приведенных технологий на основании количества синтезированных углеводородов.

Синтез метанола по одностадийной технологии протекает по следующим реакциям, в результате протекания которых напрямую получаем в реакторе метанол, два побочных оксигената и водяной пар:



Выполнена отладка модели реакторного блока установки синтеза метанола на базе программ универсального тренажерного комплекса. Процесс работает по схеме, приведенной на рисунке 2.

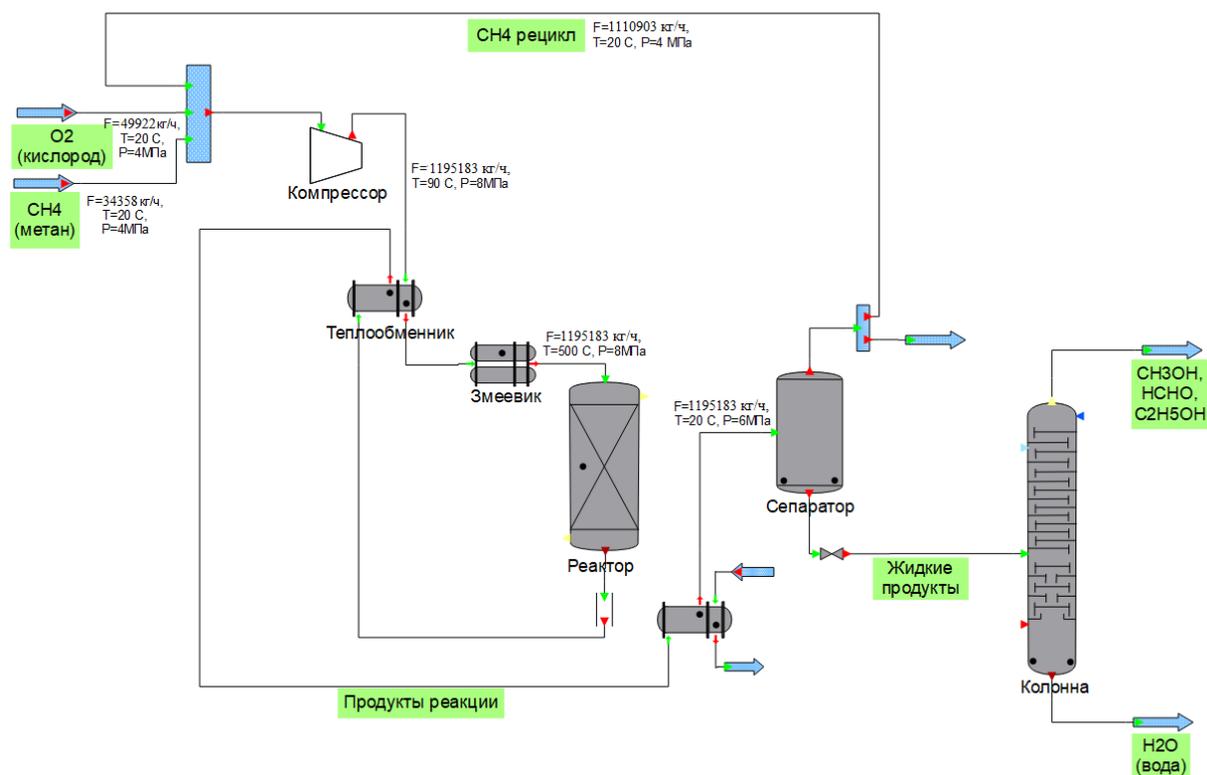


Рисунок 2 - Схема процесса

Схема работает по следующему принципу: поток кислорода смешивается с потоком метана и с температурой 20 °С и давлением 4 МПа сырьё поступает на сжатие компрессором до 8 МПа, что является необходимым давлением реакции

[15, 16]. Далее смесь направляется на нагрев в трубное пространство теплообменника, после чего поступает в змеевик печи, где окончательно нагревается до необходимой температуры начала реакции, равной 500 °С, и поступает в реактор [15, 16]. Из реактора смесь проходит через межтрубное пространство теплообменника, в котором отдаёт тепло потоку сырья, поступающему на установку, охлаждается до 185 °С, после чего поступает в теплообменник для дальнейшего охлаждения до 20°С. Окончательно охладившись, смесь продуктов реакции, содержащая жидкости и непрореагировавшие углеводороды, поступает в сепаратор. В сепараторе происходит отделение непрореагировавшего метана, который выходит через верх сепаратора и идет на рециркуляцию обратно в реактор, а жидкие продукты реакции выходят через нижний поток для дальнейшего разделения в колонну.

На основе разработанной модели составили материальный баланс установки, приведенный в таблице 2.

Таблица 2 – Материальный баланс установки

Компонент	Приход		Расход	
	кмоль/ч	кг/ч	кмоль/ч	кг/ч
CH ₄	2147	34358	-	-
O ₂	1560	49922	-	-
CH ₃ OH	-	-	1078	34495
HCHO	-	-	973	29183
C ₂ H ₅ OH	-	-	48	2223
H ₂ O	-	-	1021	18379
Итого:		84280		84280

Также с целью подачи сырья в реактор с требуемой температурой производим его нагрев дополнительно в печи. Расход газа на подогрев составил 1757 кг/ч. Суммарное количество метана, поступающего на установку, составляет 36115 кг/ч.

Таким образом, на образование 1 т метанола требуется 1,047 т метана. Расходный коэффициент составил 0,955.

На основании полученных данных в таблице 3 отражены параметры технологий производства.

Таблица 3 - Сравнение параметров технологий производства

Название технологии	Применяемые катализаторы	Состав продуктов	Состав оборудования	Расходный коэффициент
Двухстадийная	МК-151 (CuO-ZnO-Al ₂ O ₃)	CH ₃ OH – 61471кг/ч	<i>Стадия конверсии:</i> реактор предрифформинга, печь риформинга <i>Стадия синтеза:</i> компрессор синтез-газа, приточно-отточный теплообменник, аппарат воздушного охлаждения цикла синтеза, водяной холодильник, сепаратор ВД,	1,702

			сепаратор НД, котёл-утилизатор	
Одностадийная	Ag ₂ O/Cr ₂ O ₃	CH ₃ OH – 34495 кг/ч HCHO – 29183 кг/ч C ₂ H ₅ OH – 2223 кг/ч	Стадия конверсии: - Стадия синтеза: компрессор, 2 теплообменника, печь, сепаратор, реактор	0,955

Также на рисунке 3 представлена диаграмма, отражающая эффективность технологий.

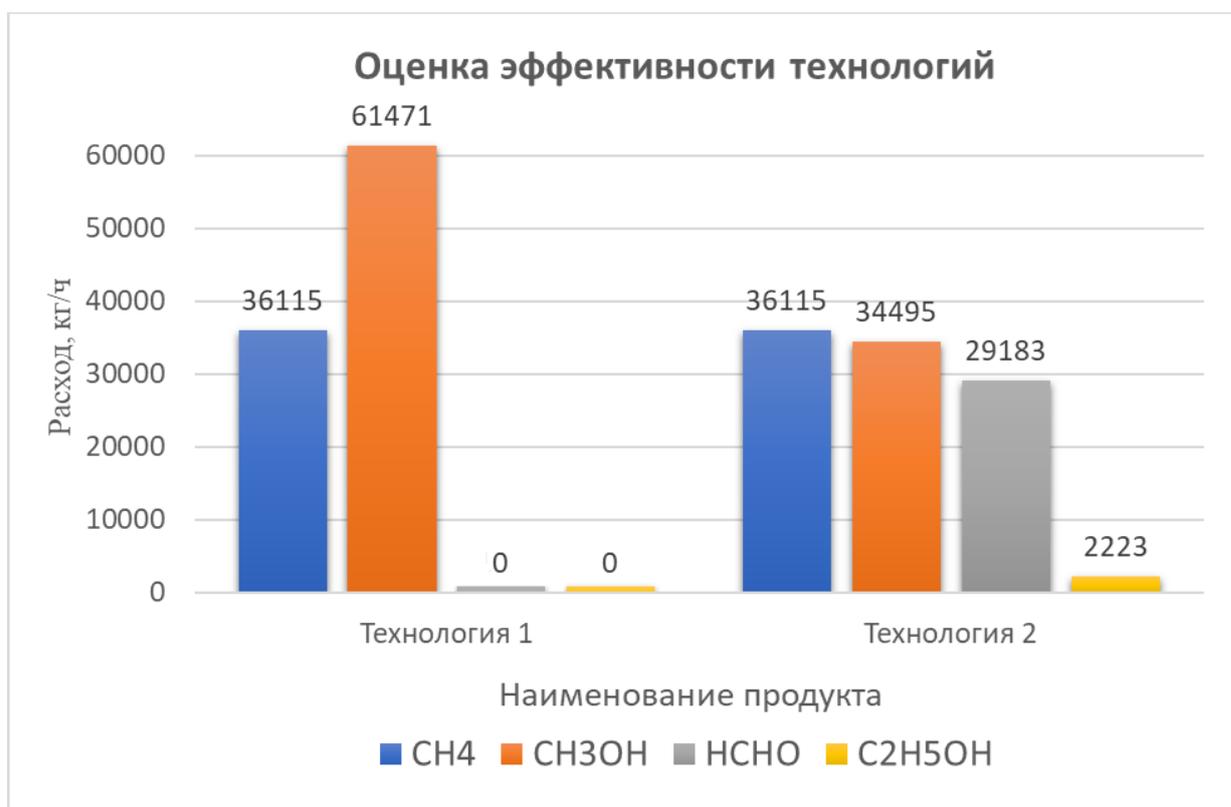


Рисунок 3 – Диаграмма, отражающая эффективность технологий

Выводы:

- 1) На основании проведенного обзора литературы выявлены катализаторы для одностадийного синтеза метанола. Проведен анализ технологий получения метанола.
- 2) Разработана технология одностадийного синтеза, основанная на экспериментальных данных по перспективным катализаторам. Рассчитан материальный баланс установки.
- 3) Сравнительный анализ одностадийной и двухстадийной технологий показывает, что в настоящее время внедрение одностадийной технологии с целью получения метанола является экономически невыгодным.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Methanex. Methanol. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.methanex.com/about-methanol>.
2. A. Rafiee. Modelling and optimization of methanol synthesis from hydrogen and CO₂// Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2020
3. M. Haris Mahyuddin. Direct Conversion of Methane to Methanol by Metal-Exchanged ZSM-5 Zeolite (Metal = Fe, Co, Ni, Cu)// ACS Catalysis. – 2016.
4. G. Fratesi. Direct Methane-to-Methanol Conversion: Insight from First-Principles Calculations// J. Phys. Chem. – 2007.
5. R. Raja, P. Ratnasamy, Direct conversion of methane to methanol, Appl. Catal. A Gen.158 (1997) L7–L15. doi:10.1016/S0926-860X(97)00105-1.
6. K. Yoshizawa, Y. Shiota, T. Yamabe, Reaction paths for the conversion of methane to methanol catalyzed by FeO⁺, Chem. – A Eur. J. 3 (1997) 1160–1169. doi:10.1002/chem.19970030722.
7. P.S. Yarlagadda, L.A. Morton, N.R. Hunter, H.D. Gesser, Direct conversion of methane to methanol in a flow reactor, Ind. Eng. Chem. Res. 27 (1988) 252–256. doi:10.1021/ie00074a008.
8. L. Shi, G. Yang, K. Tao, Y. Yoneyama, Y. Tan, N. Tsubaki, An introduction of CO₂ conversion by dry reforming with methane and new route of low-temperature methanol synthesis, Acc. Chem. Res. 46 (2013) 1838–1847. doi:10.1021/ar300217
9. M.D. Hughes, Y.-J. Xu, P. Jenkins, P. McMorn, P. Landon, D.I. Enache, A.F. Carley, G.A. Attard, G.J. Hutchings, F. King, E.H. Stitt, P. Johnston, K. Griffin, C.J. Kiely, Tunable gold catalysts for selective hydrocarbon oxidation under mild conditions, Nature. 437 (2005) 1132–1135. doi:10.1038/nature04190.
10. A. Tomita, J. Nakajima, T. Hibino, Direct oxidation of methane to methanol at low temperature and pressure in an electrochemical fuel cell, Angew. Chemie - Int. Ed. 47 (2008) 1462–1464. doi:10.1002/anie.200703928.

11. T. Li, S.J. Wang, C.S. Yu, Y.C. Ma, K.L. Li, L.W. Lin, Direct conversion of methane to methanol over nano-[Au/SiO₂] in [Bmim]Cl ionic liquid, *Appl. Catal. A Gen.* 398 (2011) 150–154. doi:10.1016/j.apcata.2011.03.028.
12. C. Hammond, R.L. Jenkins, N. Dimitratos, J.A. Lopez-Sanchez, M.H. Ab Rahim, M.M. Forde, A. Thetford, D.M. Murphy, H. Hagen, E.E. Stangland, J.M. Moulijn, S.H. Taylor, D.J. Willock, G.J. Hutchings, Catalytic and mechanistic insights of the low-temperature selective oxidation of methane over Cu-promoted Fe-ZSM-5, *Chem. -A Eur. J.* 18 (2012) 15735–15745. doi:10.1002/chem.201202802.
13. He Y, Liang J, Imai Y, Ueda K, Li H, Guo X, Yang G, Yoneyama Y, Tsubaki N, Highly selective synthesis of methanol from methane over carbon materials supported Pd-Au nanoparticles under mild conditions, *Catalysis Today* (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.10.017>
14. V.S. Arutyunov, *Recent Results on Fast Flow Gas-Phase Partial Oxidation of Lower Alkanes*, (2004), pp. 10–22.
15. Manoj Ravi, Marco Ranocchiari, and Jeroen A. van Bokhoven. *The Direct Catalytic Oxidation of Methane to Methanol—A Critical Assessment*, *Angewandte Chemie*. – 2017.
16. V.S. Arutyunov, V.I. Savchenko, I.V. Sedov, I.G. Fokin, A.V. Nikitin, L.N. Strekova, New concept for small-scale GTL, *Chem. Eng. J.* 282 (2015) 206–212.