

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

© 2014 С.В. Афанасьев

Тольяттинский государственный университет

Поступила в редакцию 24.10.2013

Предложена технология получения метилового спирта, предусматривающая подачу на агрегат природного газа высокого давления из магистрального трубопровода, а также утилизацию CO_2 на стадии конверсии метана в ходе первичного реформинга. Внедрение данного способа позволяет существенно уменьшить энергопотребление и утилизировать большие объемы диоксида углерода.

Ключевые слова: метанол, технология, природный газ, энергосбережение, первичный реформинг, углекислотная конверсия.

По данным многочисленных исследователей наблюдается потепление климата на нашей планете в результате изменения состава атмосферы и воздействия парникового эффекта [1, 2, 7, 8].

Под парниковыми подразумеваются газы, задерживающий инфракрасные лучи, которые в результате нагревают поверхность Земли. В настоящее время к ним относят углекислый газ, метан, хлорфторуглероды (фреоны), монооксид азота (N_2O) и тропосферный озон [1]. Последний образуется в результате химических реакций под действием солнечного света между углеводородами и оксидами азота. При этом более 50 % парникового эффекта обусловлено добычей и потреблением энергии, на 9% - исчезновением лесов, на 14% - сельскохозяйственной деятельностью и на 20% - остальным промышленным производством, не связанным с энергетическим циклом [2].

Важную роль в изменении климата играют крупнотоннажные производства аммиака и метанола, использующие природный метан для получения синтез-газа. При этом образуются огромные количества углекислого газа, значительная часть которого выбрасывается в атмосферу, создавая тем самым парниковый эффект.

В литературе описаны различные способы получения метанола, 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 метилового спирта из реакционной смеси и рециркуляцию непрореагировавших веществ [3]. В качестве сырья применяют смесь водорода с оксидом и диоксидом углерода, в которой содержание CO_2 варьирует в интервале 3 - 12 об. %. В реакционном газе, контактирующем с катализатором, объемное отношение водорода к сумме ок-

сидов углерода в 1,3 - 3,0 раза больше стехиометрического.

К основным недостаткам известных процессов следует отнести пониженную удельную производительность медно-цинкового катализатора, а также высокие энергетические затраты на рециркуляцию газовой смеси.

Проведенное исследование было направлено на усовершенствование известной технологической схемы при одновременном сохранении на высоком уровне эффективности процесса и снижении энергозатрат.

С целью снижения энергопотребления была внедрена технология подачи природного газа из магистрального трубопровода без его промежуточного редуцирования и компримирования (рис. 1).

Процесс осуществляется следующим образом. Природный газ из магистрального газопровода **1** под давлением 5,0-7,0 МПа дросселируется через устройство **2** до давления 3,0-4,5 МПа и делится распределителем **3** на две части в соотношении (85-75):(15-25). Основной технологический поток направляется в подогреватель **5**, проходит стадию сероочистки и гидрирования в аппарате **6** с преобразованием сернистых соединений в сероводород и последующим его поглощением в адсорбере **7**.

Технологической схемой предусмотрена возможность осуществления как паровой, так и пароуглекислотной конверсии. Последняя достигается с помощью компрессора диоксида углерода **8**, подающего углекислый газ в газовый поток перед печью реформинга либо после нее. Это позволяет повысить производительность метанольного агрегата и снизить расходные нормы потребления природного газа.

Конвертированный газ после реакционных труб печи реформинга **9** проходит стадию утилизации тепла **10** с целью снижения его температуры. Тепло конвертированного газа используется на производство пара, на подогрев питательной

Афанасьев Сергей Васильевич, доктор технических наук, профессор. E-mail:svaf77@mail.ru

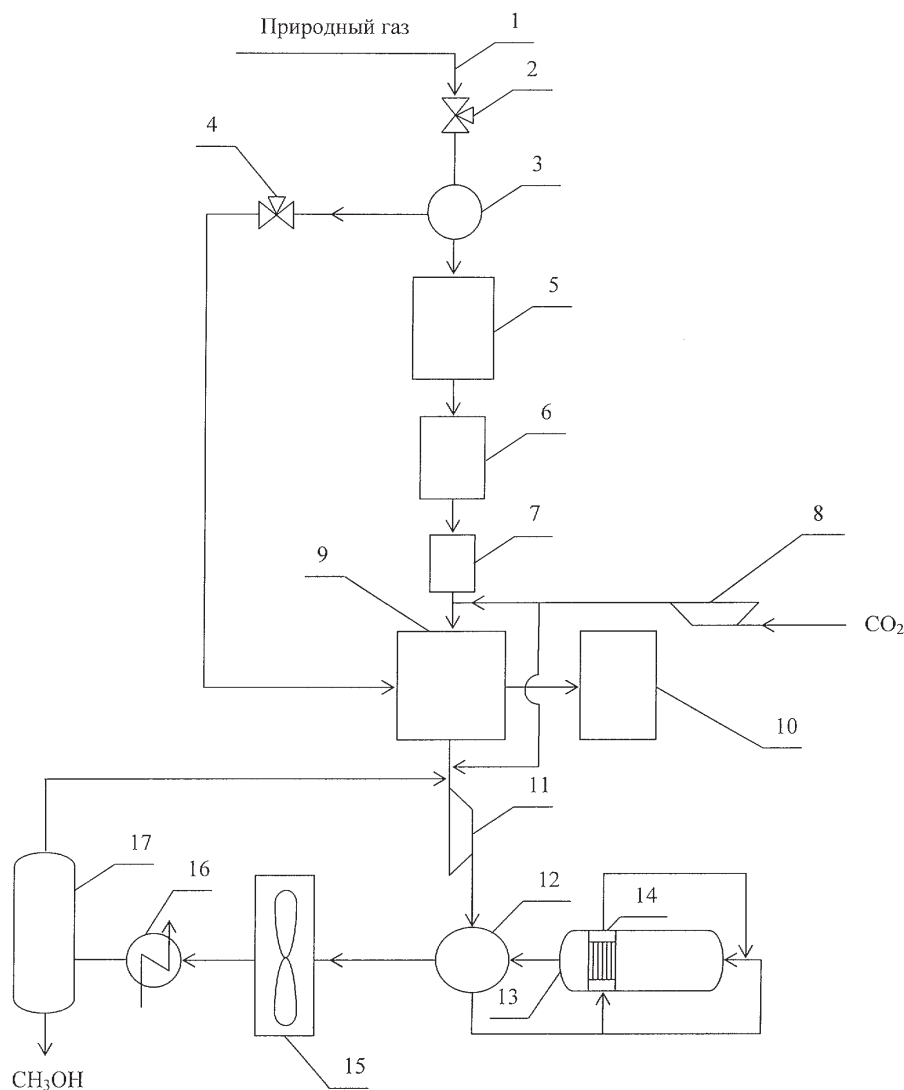


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема подготовки природного газа перед подачей на агрегат метанола

воды котлов, в отделении ректификации. Сухой конвертированный газ сжимается центробежным компрессором синтез-газа **11**, нагревается в рекуперативном теплообменнике **12** до 234-250°C и поступает в реактор горизонтального типа **13**, снабженный встроенным теплообменником **14** и двумя котлами утилизаторами (на схеме не показаны), предварительно смешиваясь перед входом в аппарат с потоком циркуляционного газа [4].

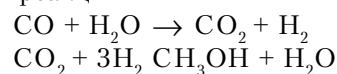
Отличительными особенностями предлагаемого способа получения метанола являются:

- экономия электроэнергии за счет исключения из технологической схемы стадий редуцирования и компримирования природного газа;

- конвертированный газ состава, об. %: H₂ - 64,0-75,5; Ar - 0,02-0,08; N₂ - 0,05-2,0; CH₄ - 1,0-3,6; CO - 10,7-19,4; CO₂ - 3,3-10,4, подаваемый с печи риформинга с объемной скоростью 800-2000 ч⁻¹, предварительно смешивают с диоксидом углерода в объемном отношении (3-100):1 и вместе с газами циркуляции подают в реактор с объемной скоростью 3000-10000 ч⁻¹;

- функции каскада реакторов выполняют четыре катализаторные зоны горизонтального реактора, взятые в объемном соотношении (1,20-1,40):(0,85-0,95):(0,9-1,2):(0,9-1,1), разделенные двумя котлами и одним теплообменником [4,5].

Хорошо известно, что переработка синтез-газа с содержанием оксида углерода более 30 об.% и азота свыше 40 об.% неэкономична. По указанной причине в предлагаемом способе используется синтез-газ, в котором дозировки CO и N₂ поддерживаются ниже 15 об.%, а объемное отношение H₂/(CO+CO₂) находится в интервале от 3 до 5. Важно отметить, что для протекания последовательных реакций



с требуемой скоростью концентрации CO и CO₂ должны находиться в интервале 5-15 об. %.

Для достижения указанной концентрации CO₂ необходима подпитка конвертированного газа чистым диоксидом углерода.

Ограничение верхнего предела по CO_2 в синтез-газе в 15 об.% объясняется возможностью снижения скорости образования метанола при более высоком содержании диоксида углерода в газовой смеси,

В сравнении с известными методами получения метанола, в предлагаемом способе функции каскада проточных реакторов выполняют катализаторные зоны реактора горизонтального типа, разделенные двумя котлами и одним теплообменником для утилизации тепла экзотермических реакций [6].

На рис. 2 приведена более подробная усовершенствованная схема получения метанола. Поступающий с печи реформинга конвертированный газ (линия I) смешивается с чистым диоксидом углерода (линия II) и газами циркуляции с сепаратора метанола (линия III) и подается на всас компрессора 1. Компримированный синтез-газ подогревается в рекуперативном теплообменнике 2 и встроенном теплообменнике 3 и поступает в горизонтальный реактор 4. Выходящая из реактора метанолсодержащая газовая смесь последовательно охлаждается потоком синтез-газа в рекуперативном теплообменнике 2 и далее воздушным холодильником 5 и холодильником-конденсатором 6. После отделения метанола-сырца в сепараторе 7 газовый циркуляционный поток направляется на смешение с конвертированным газом и диоксидом углерода.

В качестве катализатора синтеза метанола использован продукт в виде цилиндрических таблеток диаметром 5,2 мм и высотой 5,4 мм, имеющих состав, мас. %: CuO - 64; ZnO - 24; Al_2O_3 - 10; HgO - 2. Его загрузка по зонам реактора (по ходу

следования синтез-газа) составила, м^3 :

первая - 29,8; вторая - 21,6; третья - 23,8; четвертая - 23,8.

В табл. 1 приведены сравнительные примеры осуществления синтеза метилового спирта.

Приведенные данные подтверждают эффективность усовершенствованной технологии.

Таким образом, в результате выполненного исследования подтверждены снижение энергозатрат при синтезе метанола за счет подачи на агрегат природного газа высокого давления, а также повышение эффективности технологического процесса (увеличения выработки метанола).

Реализация разработанной технологии 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 позволяет внести реальный вклад в утилизацию углекислого газа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глобальное потепление [под ред. Дж. Легетта]. М.: МГУ, 1993. 272 с.
2. Голдовская Л.Ф. Химия окружающей среды: учебник для вузов. М.: МИР, 2005. 296 с.
3. Патент на изобретение RU№2181117. МПК C07C29/154, C07C31/04. Способ получения метанола / А.В. Черепнова, А.А. Лендер, А.Г. Краснянская и др. №99120250/04. Заявл. 22.09.1999, опубл. 10.04.02.
4. Патент на изобретение RU№2404116 МПК C07C29/154, C07C31/04. Способ получения метанола / В.Н. Махлай, С.В. Афанасьев, А.В. Кобылин. №2009124361. Заявл. 25.06.09, опубл. 20.11.10. Бюл. №32.

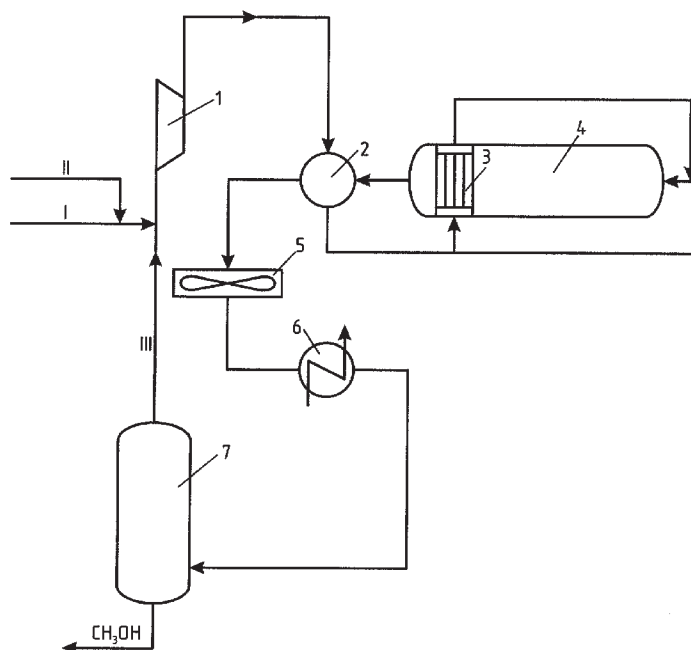


Рис. 2. Технологическая схема получения метанола с использованием углекислого газа

Таблица 1. Характеристика различных способов получения метанола

Показатель	Данные [3]	Примеры		
		1	2	3
Количество реакторов	каскад		один	
Температура в реакторе, °С	нет данных ^{х)}	250	240	240
Температура на выходе из реактора, °С	220-280 ^{х)}	270	262	265
Давление в реакторе, МПа	5,0-10,0 ^{х)}	10,5	10,0	9,7
Объемная скорость синтез-газа на входе в реактор, ч ⁻¹ .	4500-100000	3700	4220	4700
Объемное отношение H ₂ /(CO+CO ₂) в синтез-газе на входе в реактор.	1,91-5,6 ^{х)}	3,7	4,0	4,8
Состав синтез-газа на входе в первый реактор, об. %:				
СО	1,0-33,7	14,8	11,2	7,1
СО ₂	0,3-22,5	5,2	6,8	6,8
N ₂	0,5-50,0	0,6	0,7	0,5
H ₂ O	отс.		0,05	
H ₂	38,0-84,0	74,0	72,0	66,7
Ar	нет данных		менее 0,05	
СН ₃ ОН	отс.	0,2	0,1	0,2
СН ₄		остальное		
Объем добавляемого диоксида углерода, мм ³ /ч	-	10000	15000	20000
Объемное отношение конвертированный газ: диоксид углерода.	-	9:1	7:1	5,5:1
Объем циркулирующего газа, мм ³ /ч	-	270000	302000	340000
Срок службы катализатора	нет данных		не менее 5 лет	
Съем метанола с одного реактора, т/ч	9,676-43,47	46,4	50,6	57,0
^{х)} Данные для первого реактора в каскаде.				

5. Патент на изобретение RU№2331625. МПК C07C29/154, C07C31/04. Способ получения метанола / С.В. Афанасьев, В.Н. Махлай, В.А. Семенова и др. №2006106110/04. Заявл. 28.02.06. опубл. 20.08.08. Бюл. №23.
6. Патент на полезную модель RU №44066. МПК В 01 J 8/08. Реактор синтеза метанола / В.Н. Махлай, С.В. Афанасьев, А.А. Макаров, В.А. Семенова. №2004129829/22. Заявл. 12.10.04, опубл. 27.02.05. № Бюл. №6.
7. Васильев А.В. Обеспечение экологической безопасности в условиях городского округа Тольятти: учебное пособие. Самара: Изд-во Самарского научного центра РАН, 2012. 201 с.
8. Васильев А.В., Нустрова Е.А. Перспективы и проблемы создания химических парков: пути снижения негативного экологического воздействия (на примере ЗАО "Тольяттисинтез") // Экология и промышленность России. 2013. № 7. С. 42-45.

METHANOL SYNTHESIS ENERGY EFFICIENT TECHNOLOGY

© 2014 S.V. Afanasyev

Togliatti State University

A technology has been advanced for producing of methyl alcohol providing for supply of high-pressure natural gas to the plant from the pipeline, and recovery of CO₂ at a stage of methane conversion during the primary reforming. Implementation of this method can significantly reduce power consumption and enable to recover large amounts of carbon dioxide.

Key words: methanol. technology. natural gas. energy efficiency. primary reforming. carbon dioxide conversion.