

Получение метанола из синтез-газа

Выполнил: Савельев Евгений

Преподаватели: Козловский Михаил

Романович

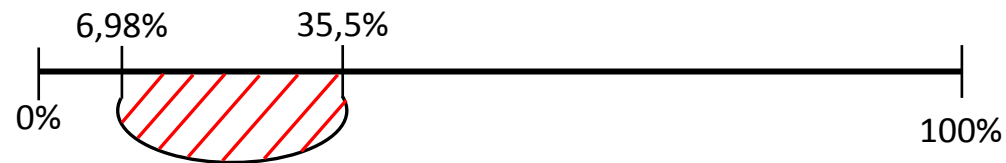
Чернышев Денис Олегович

Москва,

СН₃ОН

Бесцветная легкоподвижная
ядовитая жидкость со
спиртовым запахом

Пределы взрываемости в смеси с воздухом,
об.%

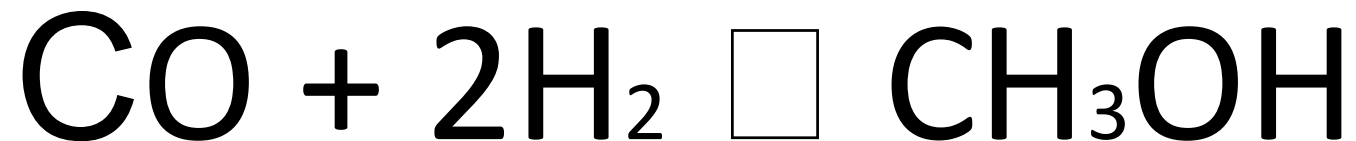


Смешивается в любых соотношениях с
водой и большинством органических
растворителей

Свойство	Значение
Состояние	Жидкость
Молярная масс, г/моль	32
Плотность, г/см ³	0,7918
Динамическая вязкость, Па·с	5,9·10 ⁻⁴
Энергия ионизации, эВ	10,84 ± 0,1
Температура плавления, ° С	-97
Температура кипения, °С	64,7
Температура разложения, °С	320-380
Температура вспышки, °С	6
Температура самовоспламенения, °С	440
Энтальпия образования, кДж/моль	-238
Энтальпия сгорания, кДж/моль	-726,4
Энтальпия плавления, Дж/моль	3167,3
Удельная теплота испарения, кДж/моль	37,4

Методы получения:

- Сухая перегонка древесины
- Термическое разложение формиатов
- Гидрирование метилформиата
- Омыление метилхлорида
- Каталитическое неполное окисление метана
- Каталитическое гидрирование окиси углерода



Общая схема получения метанола



1-Очистка природного газа от серы (гидродесульфуризация) и поглощение сероводорода; 2-Конверсия метана; 3-Синтез метанола.

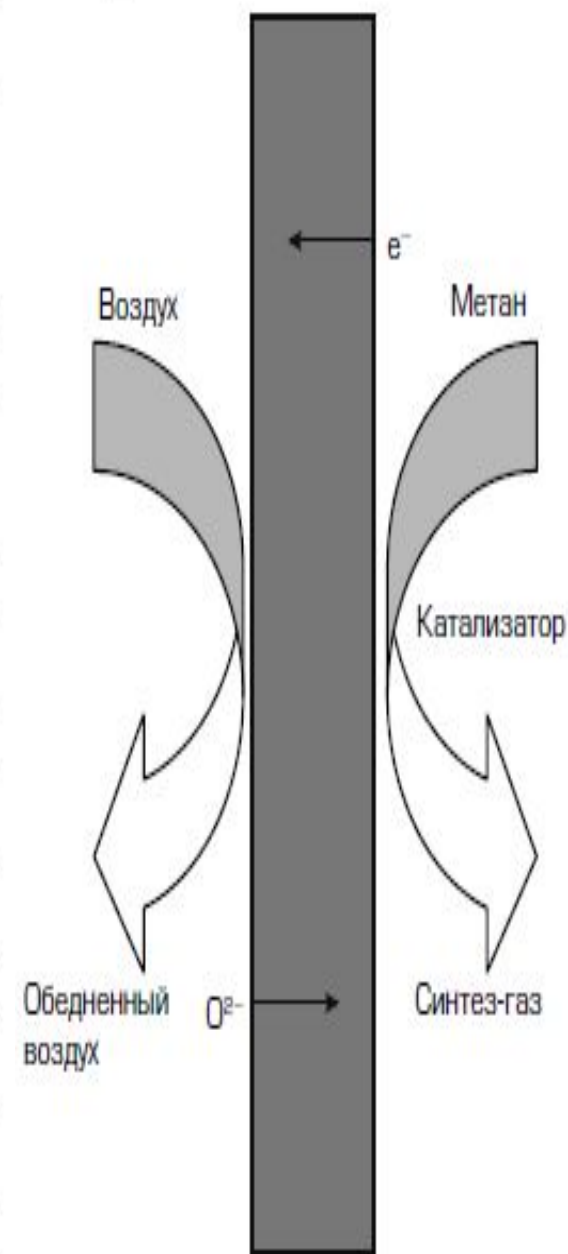
Методы получения синтез-

	Паровая конверсия	Парциальное каталитическое окисление	Мембранный процесс парциального окисления
Хим. реакция	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ - 236 кДж/моль	$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2$ + 44 кДж/моль	$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2$ + 44 кДж/моль
Протекание процесса	Эндотермическая реакция (более 40% исходного органического сырья сжигается для поддержания требуемой температуры)	Экзотермическая реакция, не требующая дополнительных затрат	Экзотермическая реакция не требующая дополнительных затрат
Балластность	Получаемый на выходе синтез-газ содержит около 50% азота	В случае использования воздуха для реакции получаемый синтез-газ будет балластным	Балластность отсутствует
Соотношение CO:H	Получаемый для производства метанола	Соотношение продуктов реакции идеально подходит для дальнейшей переработки в метанол	Соотношение продуктов реакции идеально подходит для дальнейшей переработки в метанол
Проблемы реализации метода	Невозможна технически эффективная реализация в среднем и малом масштабе	Низкая селективность, малое время жизни катализаторов, взрывоопасность	Основные проблемы реализации данного метода включают разработку мембранных материалов, выбор оптимальной конструкции реактора и адаптацию катализатора
Экономическая эффективность	40–50% исходного органического сырья сжигается для поддержания требуемой температуры; синтез-газ содержит до 50% примесей азота и требует очистки; получаемое в ходе реакции соотношение CO:H ₂ требует корректировки для получения метанола. Данные факты снижают экономическую эффективность метода	Для получения безбалластного синтез-газа необходимо использование чистого кислорода, который широко используется в промышленности (для его получения используют криогенную дистилляцию, электролиз и адсорбцию). Однако интеграция этих методов с процессом парциального окисления приводит к резкому росту стоимости производства и потере экономической эффективности	Не требуется дополнительных затрат на поддержание реакции, а также на корректировку соотношения CO:H ₂ необходимого для получения метанола. Данные факты делают метод менее затратным и обеспечивают его экономическую эффективность

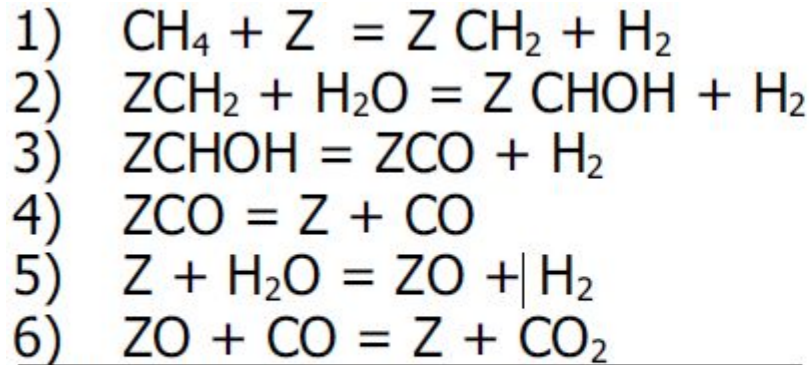
Состояние исследований и разработок в области мембранных реакторов для получения синтез-газа

Предприятие	Степень готовности, вид продукции		
	разработки в области мембранных технологий получения СГ	образцы мембран на основе смешанных проводников	образец исследовательского реактора
Praxair Inc; США	+	+	+
Air Products and Chemicals Inc.; США в кооперации с Eltron Research Inc.	+	+	+
BP Corporation North America Inc.; США	+	+	
Shell Oil Company; США	+		
Gas Technology Institute; США	+		
Швейцарский федеральный технологический институт, Лозанна	+	+	
Политехнический институт, Worcester, США	+	+	
Аргоннская национальная лаборатория, Argonn, США	+	+	
Teikokuoil Co., Япония	+	+	+
Институт химической физики Китайской АН, Dalian	+	+	
Институт химии твердого тела УрО РАН	+	+	+

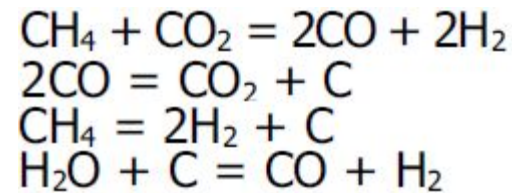
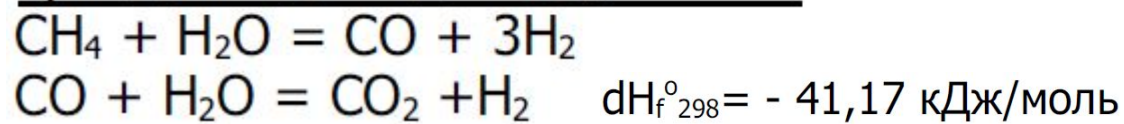
Схема мембранного реактора для окислительной конверсии метана в синтез-газ



Физико-химические основы получения синтез-

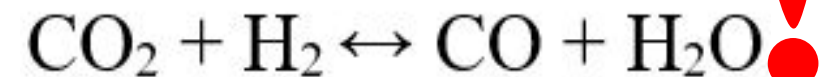


Здесь Z - свободное место на поверхности никеля, принимаемое двухвалентным, а ZCH₂, ZCHON, ZCO и ZO - хемосорбированные радикалы - CH₂, CHON, молекула оксида углерода и атомарный кислород соответственно.



$$r = \frac{k_1 * (P_{\text{CH}_4} * P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{H}_2}^3 * P_{\text{CO}}}{K})}{(P_{\text{H}_2\text{O}} + l_2 * P_{\text{H}_2}^2 + l_3 * P_{\text{H}_2}^3) * (1 + K_5 \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}})}$$

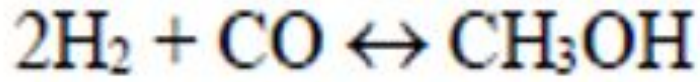
где r - наблюдаемая скорость расходования метана (моль CH₄/с/м³ катализатора); k₁ - константа скорости (моль CH₄/с/м³ катализатора) первой стадии механизма (I); P_{CH₄}, P_{H₂}, P_{H₂O}, P_{CO} - приведенные парциальные давления соответствующих веществ; K - константа равновесия реакции (1), l₂, l₃ - комплексы констант элементарных стадий, K₅ - константа равновесия пятой стадии механизма.



H₂/CO или (H₂-

- Максимально возможный выходы CO и H₂ независимо от давления составляют 82,2 и 17,8 %, соответственно, а выход CO₂ с ростом T стремиться к нулю
- P↑↓ выход CO
- P↑↓ максимально возможный выход CO
- Увеличение давления смещает максимум выхода CO в зону более высоких температур.

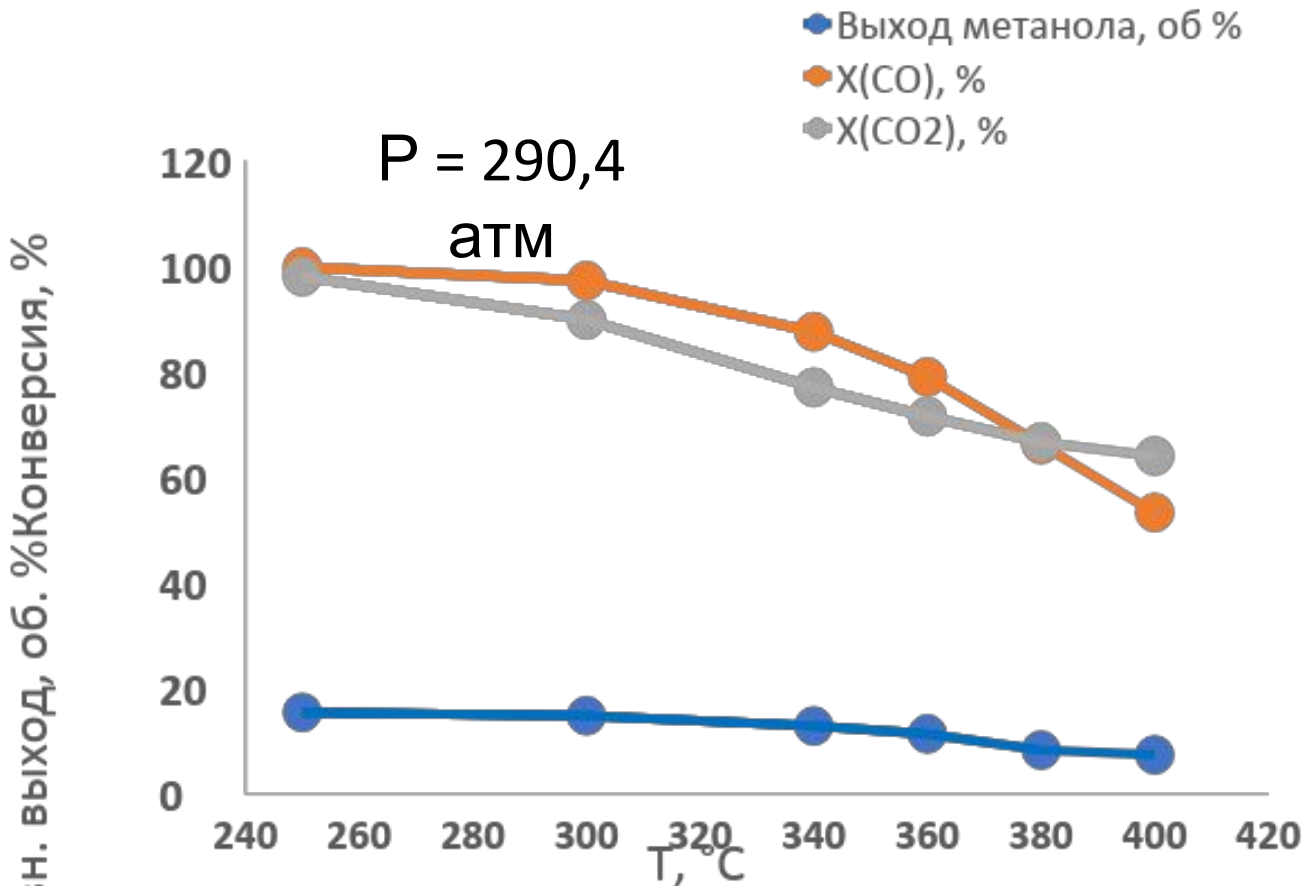
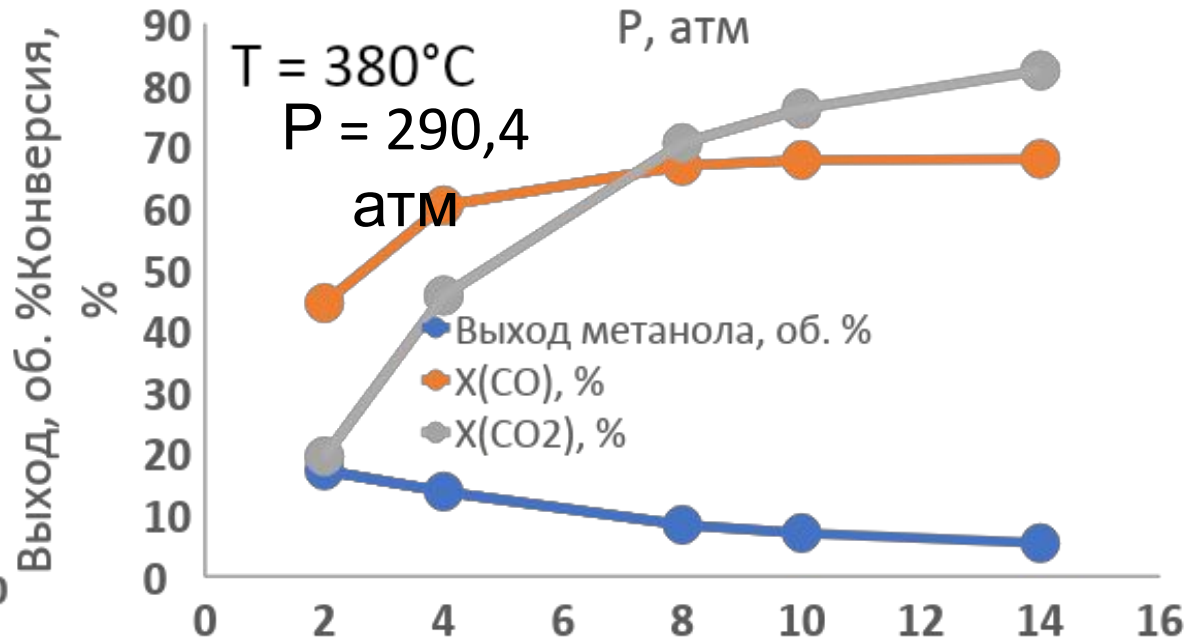
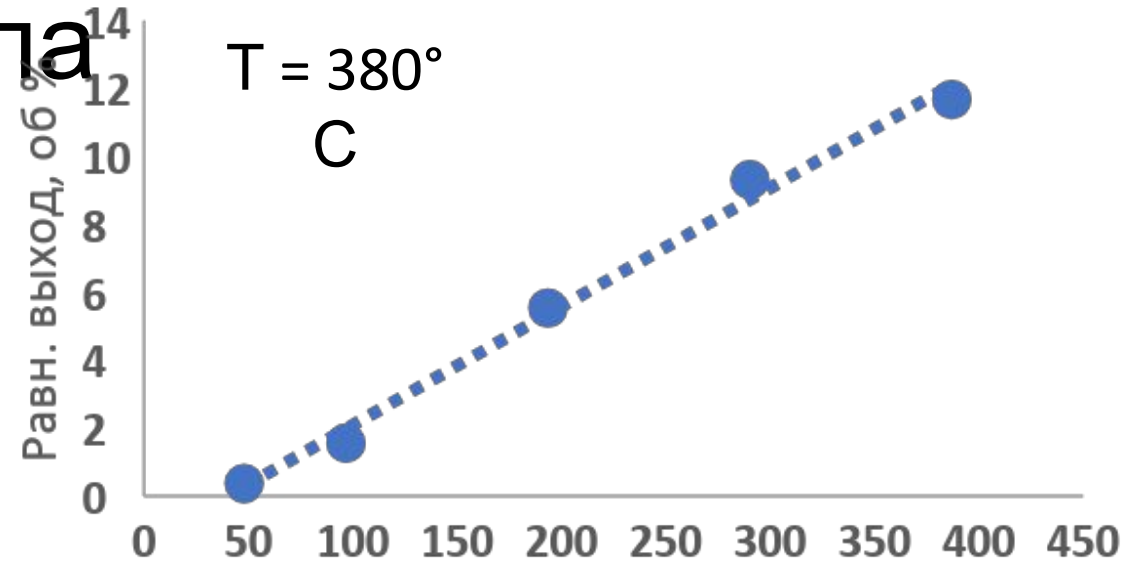
Физико-химические основы синтеза метанола



$Q = +90,7$ кДж/моль

метанола

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{H}_2]^2[\text{CO}]}$$



Равн. выход, об. % Конверсия, %

Выход, об. % Конверсия, %

Катализаторы синтеза метанола

Метанол высокого

давления

- ZnO активированный Cr₂O₃ (10-30% масс. %)
- T = 350-400°C
- P = 25-35 МПа
- H₂S < 30 ppm
- Срок службы от 2 лет

Метанол низкого

давления

- CuO на ZnO, Al₂O₃
- T = 190 – 270 °C
- P = 5-7 МПа
- H₂S < 1 ppm
- T↑↓активность катализатора
- Срок службы 3 года

На данный момент 3 фирмы почти полностью снабжают мировой рынок катализаторов синтеза метанола



Современные катализаторы синтеза метанола

CuO на носителе ZnO/Al₂O₃ + промоторы (MgO)

Катализатор	Марка катализатора Katalco				
	р	51-7	51-8	51-8S	51-8PPT
Форма выпуска	Гранулы				
Длина, мм	5,2	5,2	3,65	5,1	5,1
Диаметр, мм	5,4	5,4	5,5	5,3	5,3
Плотность, кг/м ³	1250	1190	1400-1500	1200-1300	1200-1300



«Метанол», г.



«Метафракс», г.



«Тольяттиазот», г.

Современные катализаторы синтеза метанола фирмы «Sud-Chemie»



C79-7 GL или «MEGAMAX» 700 - один из лучших катализаторов этой серии

$\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, в виде таблеток 3x4 мм

Срок службы: до 7 лет

Можно использовать газы от производства ацетилен (устойчив к олефинам)

Высокая селективность и активность



«Акрон», г. Великий



HALDOR TOPSØE

Современные катализаторы синтеза метанола

фирмы «Haldon Topsoe»

МК-121

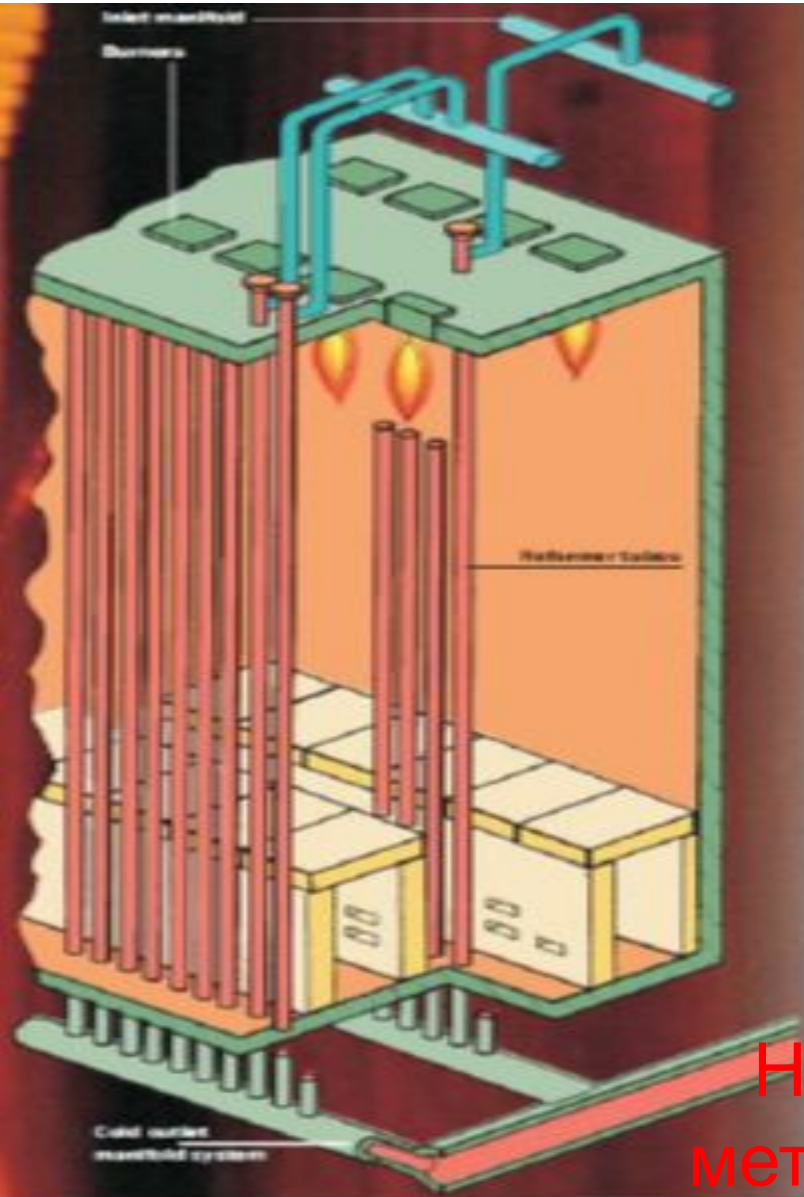
MG-901

Параметр	Значение
CuO, масс %	> 55
ZnO, масс %	21-25
Al ₂ O ₃ , масс%	8-10
Стандартный размер	6 x 4 мм
Рабочая температура	200-310°C
Нормальное рабочее давление	39-125 ат



Обладает слоем, защищающим от каталитического яда Fe(CO)₅, который образуется при взаимодействии CO со стальными поверхностями реактора.

Паровая конверсия метана Технология фирмы «Technip»



Kat: Ni на Al_2O_3

$T = 900-950^{\circ}C$

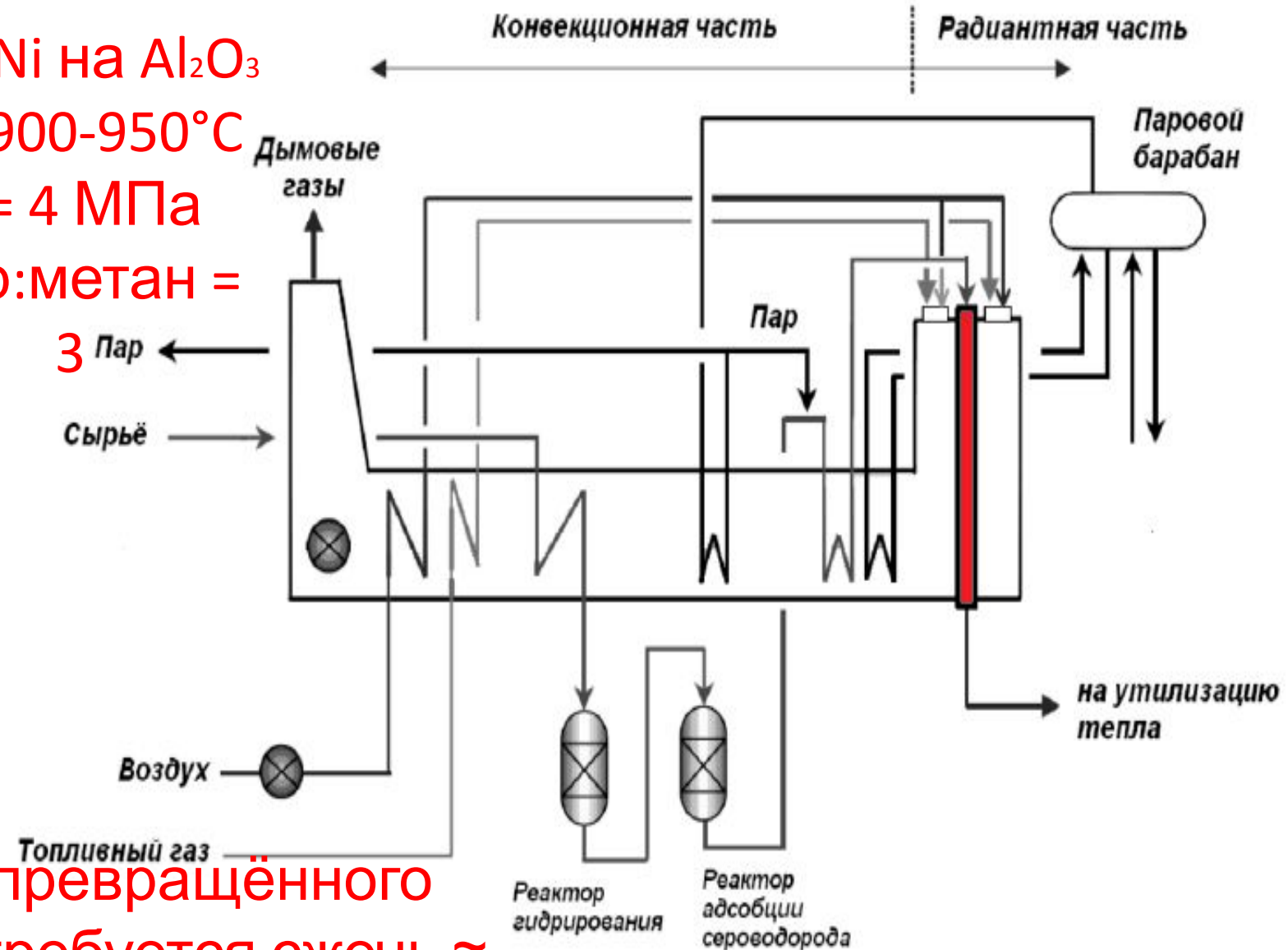
$P = 4 \text{ МПа}$

Пар:метан =

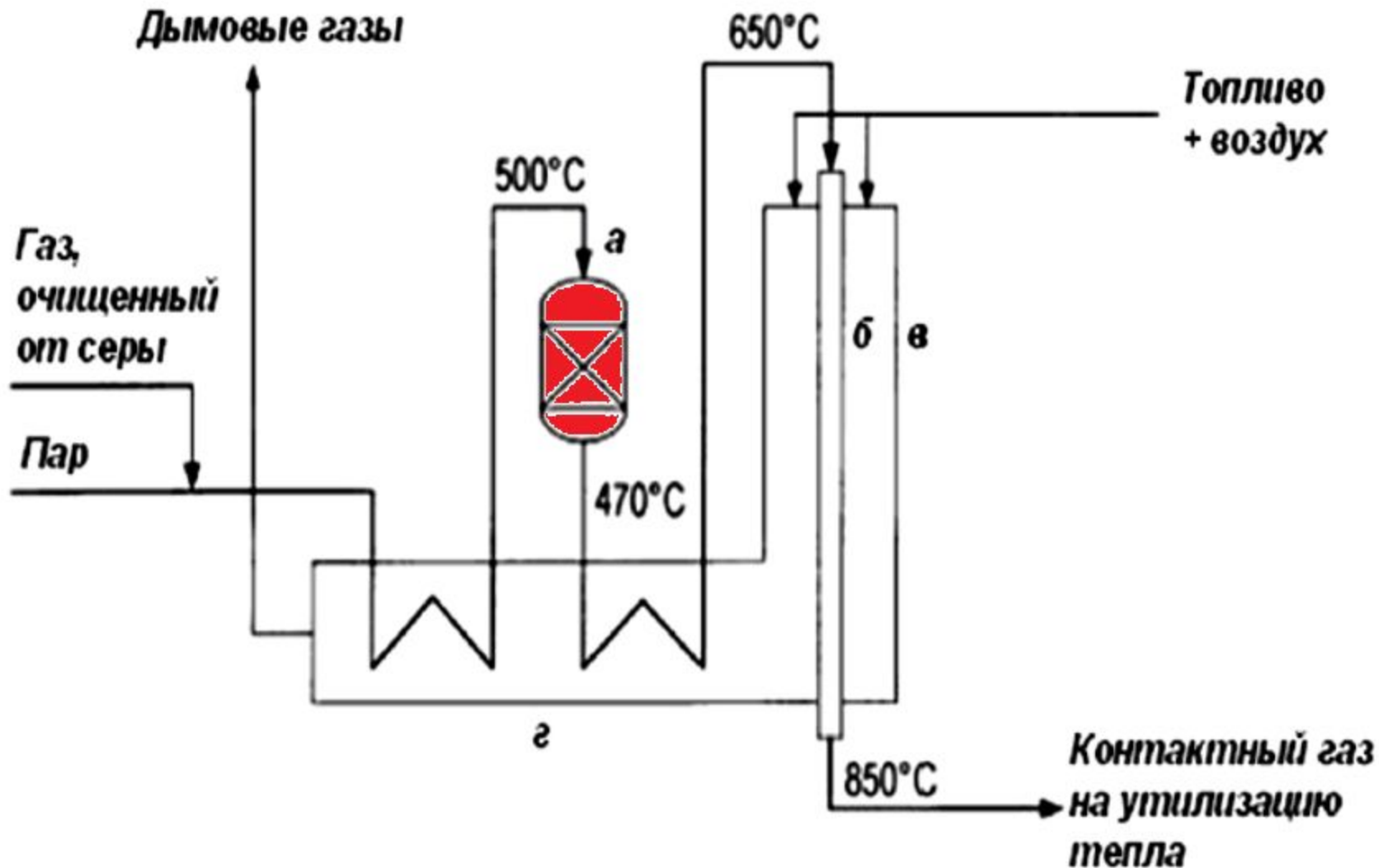
3 Пар

Сырьё

На 1 т превращённого метана требуется сжечь \approx



Предриформинг



При паровой конверсии
гомологов метана
образуется много
кокса.

Предриформинг
помогает избежать
преждевременной
дезактивации
катализатора.

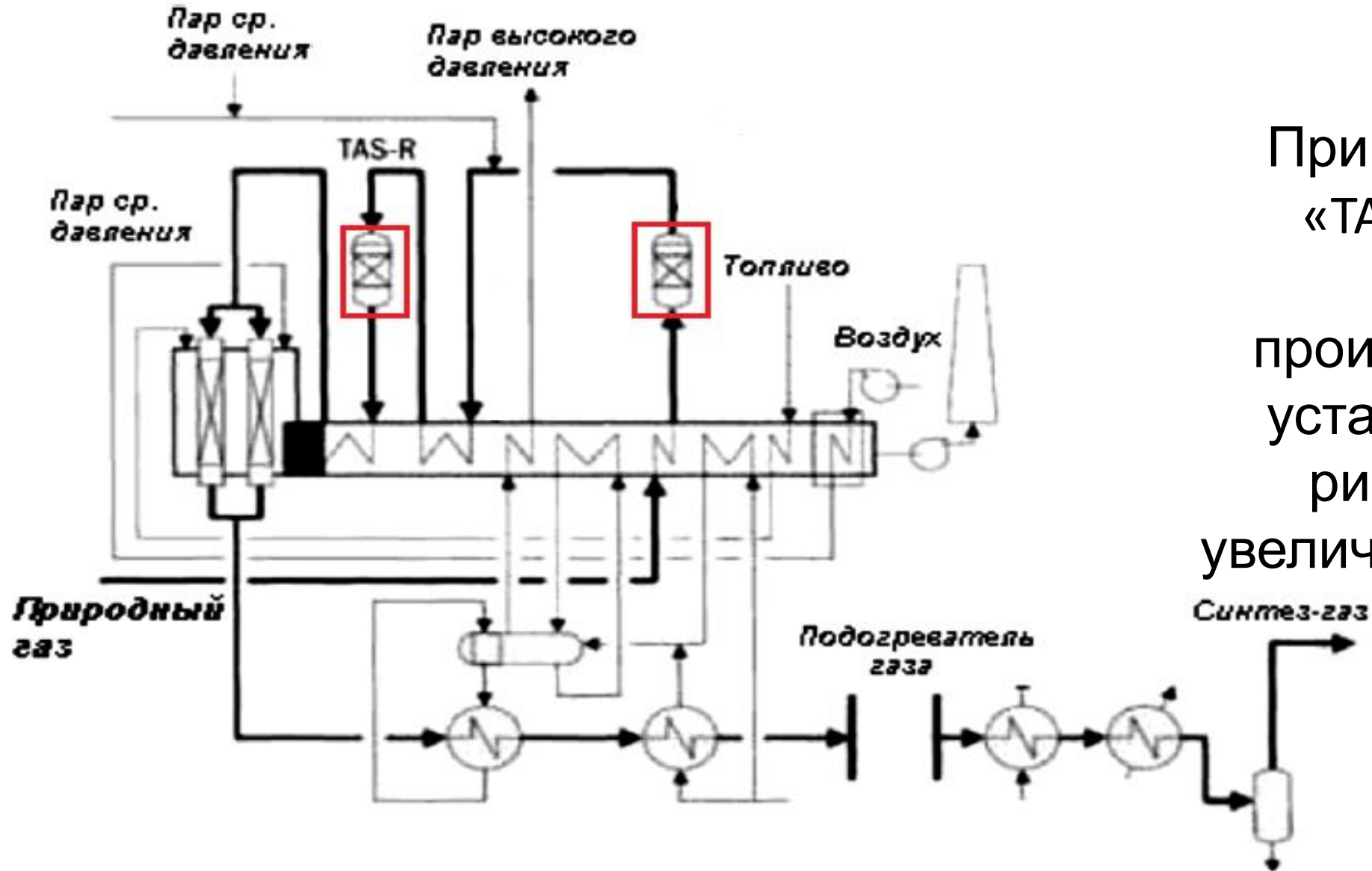
Kat: Ni (30-70%) на Al_2O_3

$T = 500^\circ C$

$P = 4 \text{ МПа}$

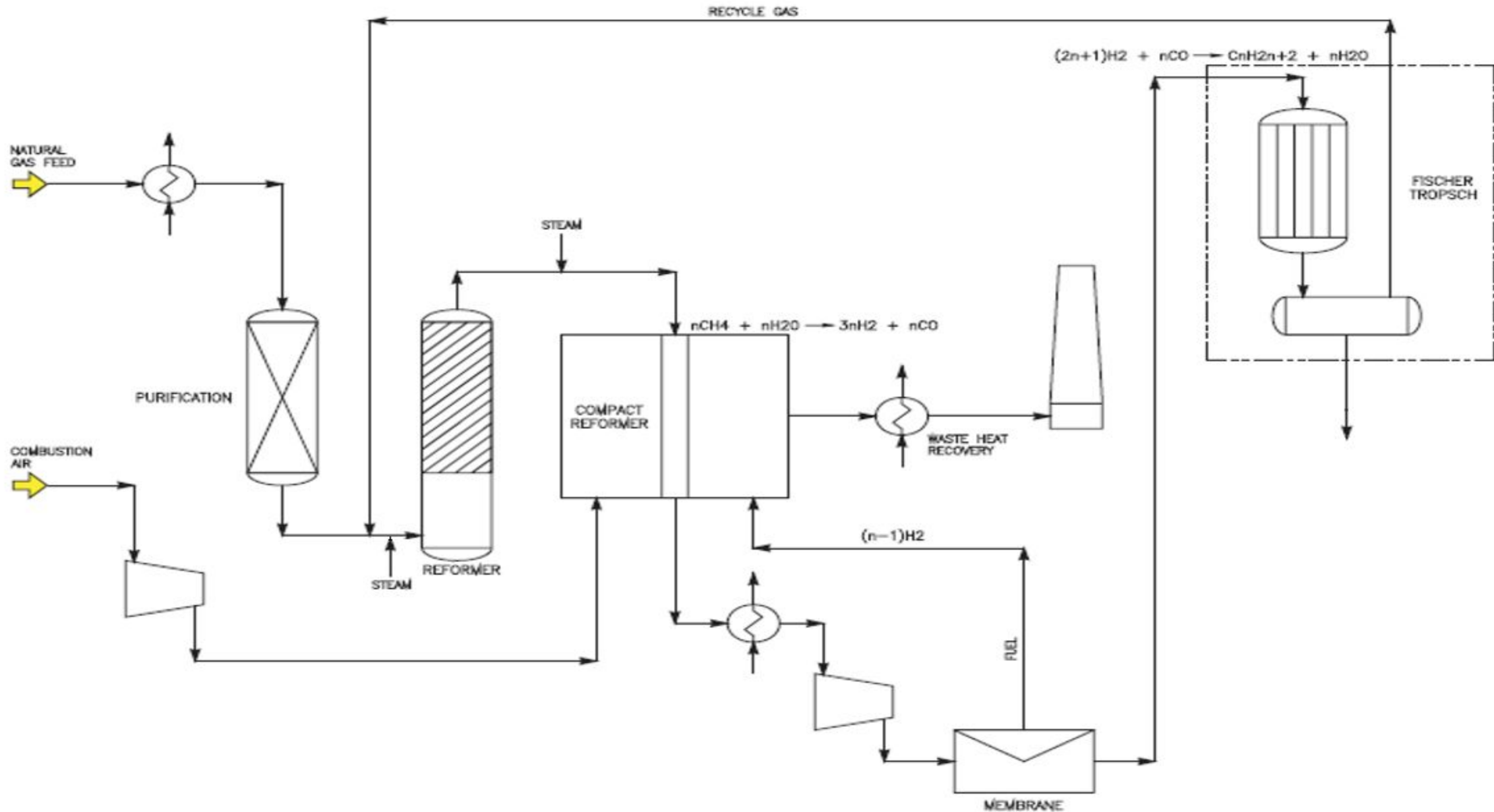
Адиабатический p-p

Схема риформинга «TAS-R» Toyo Engineering



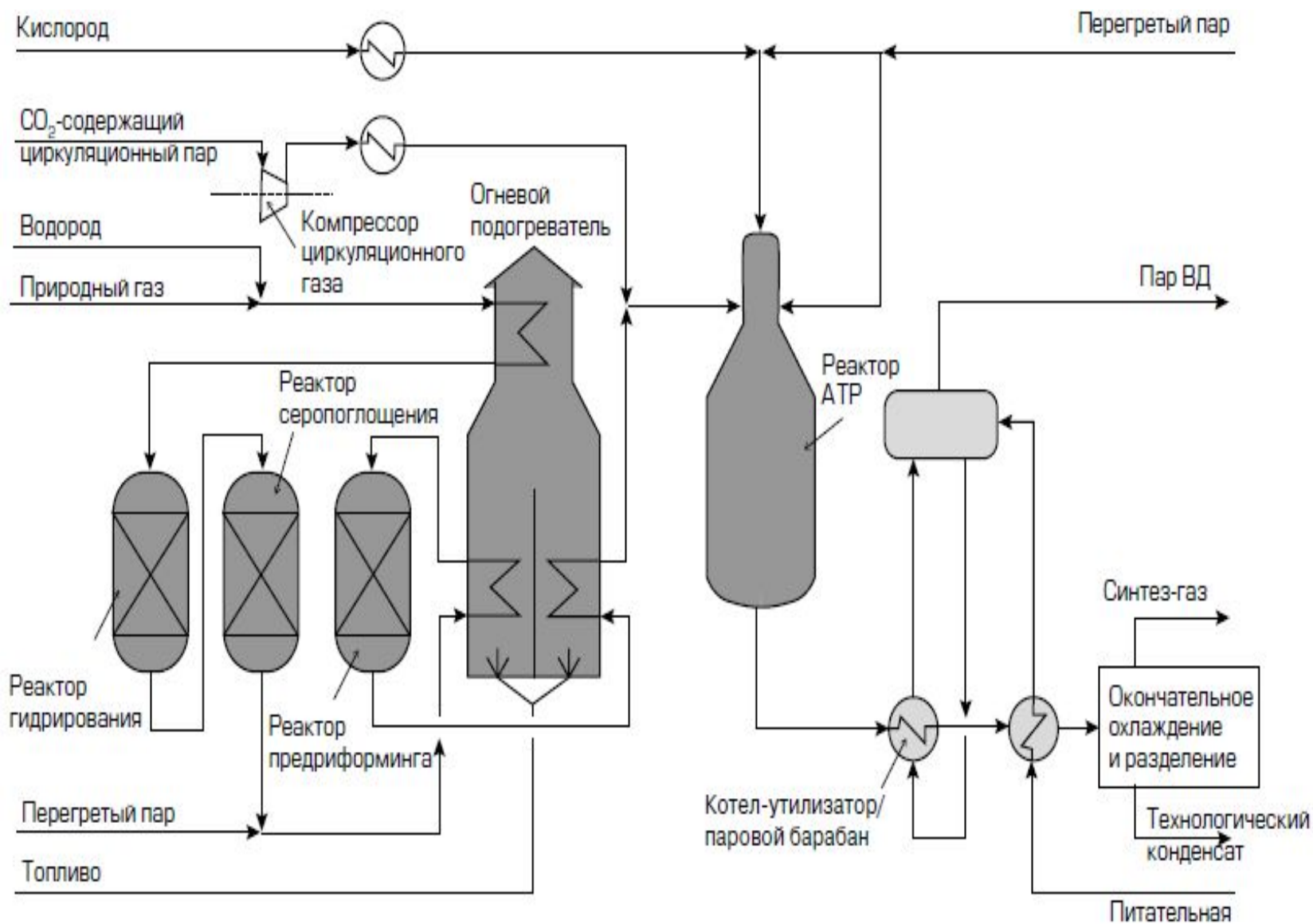
Применение схемы «TAS-R» помогает увеличить производительность установки парового риформинга без увеличения её размеров

«Compact Reformer» One Synergy



Автотермический риформинг метана

Технология фирмы Haldor Topsoe



Тепло подводится за счёт частичного сгорания метана.

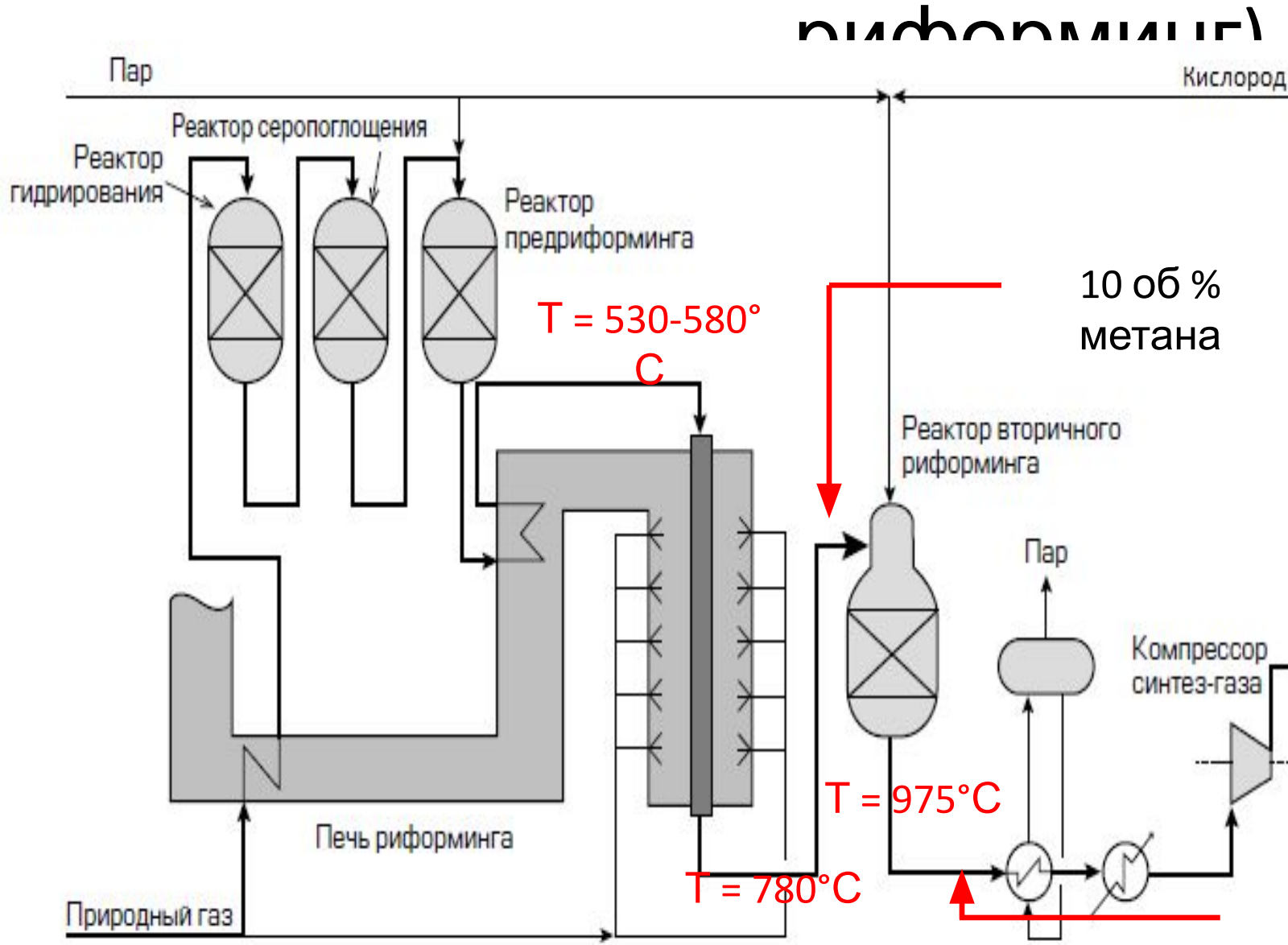
Реактор адиабатического типа.

В реакторе АТР газ нагревается от 650 до 1000°C.

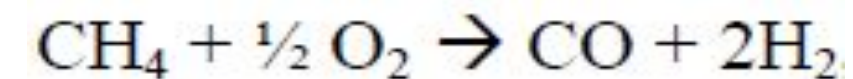
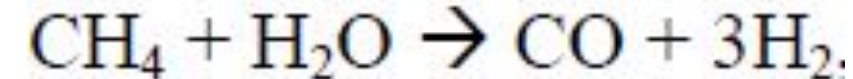
Kat: Ni (3-12 масс. %) на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

$P = 3\text{-}4 \text{ МПа}$

Комбинированный метод (Haldor Topsoe, Lurgi) (паровая конверсия □ автотермический риформинг)



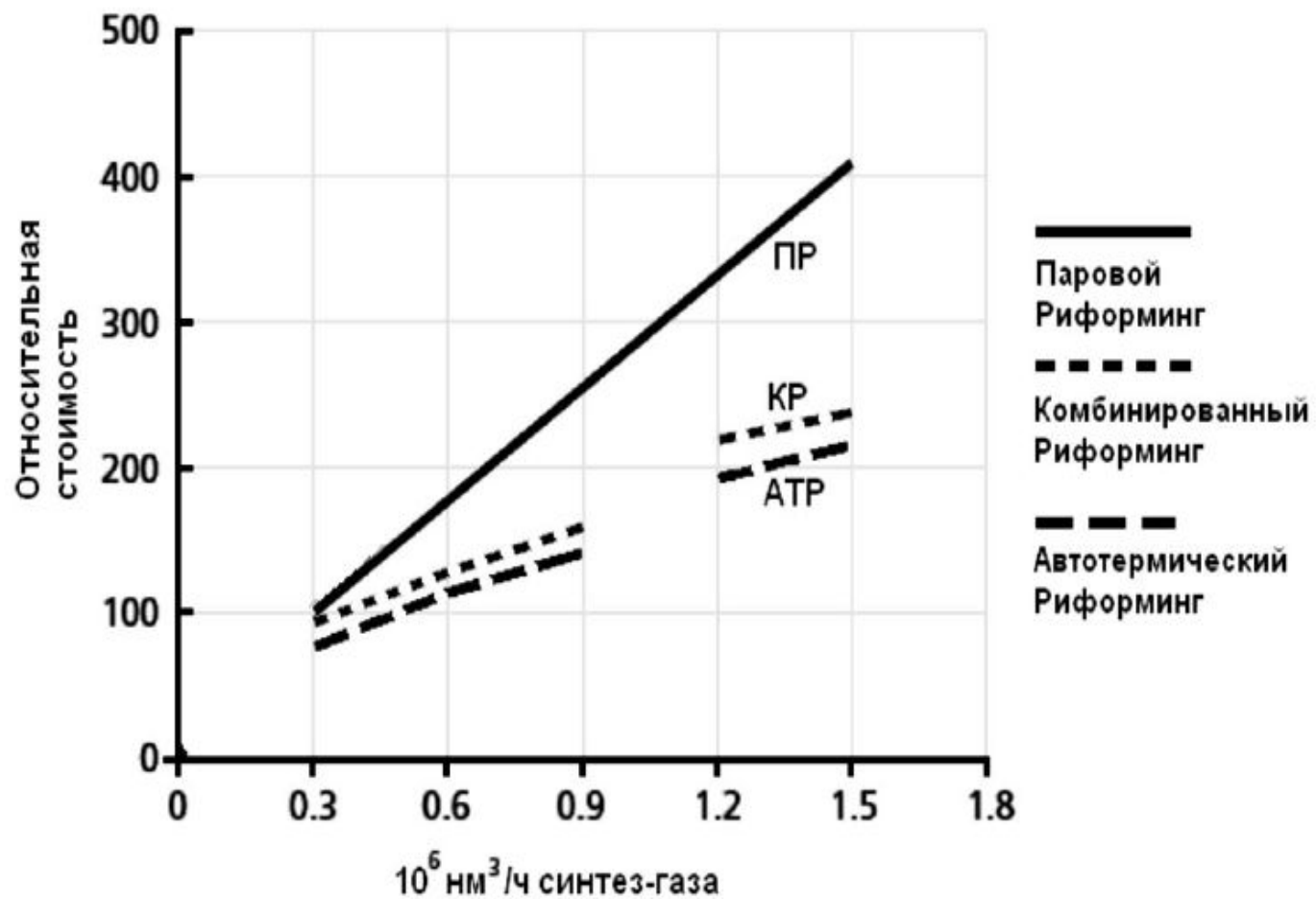
Уменьшение нагрузки на реактор первичного риформинга => уменьшается рабочая температура в нём, уменьшается расход



Сравнительная характеристика методов

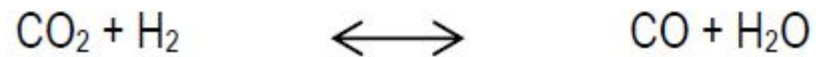
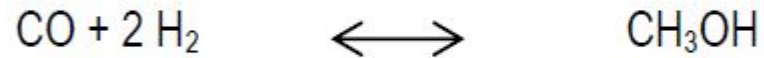
	Паровая конверсия	Автотермический риформинг	Комбинированный метод
Температура, °С	800-900	850-1300	Первый реактор - 800 Второй реактор - 1000
Давление, атм	20-30	20-70	20-30
Пар/метан	2,7	1,2	1,45
Кислород/метан	-	0,62	0,48
H ₂ /CO	3-6	1,6-2,5	2,05
Конверсия метана, %	65-95	95-100	95-100
Относительные капитальные затраты, %	1	0,65-0,8	0,75-1,15
Содержание CO ₂ в сухом синтез-газе, об. %	6,9	7,7	7,6

Экономика процессов



Название месторождения (страна)	Запасы, млрд м^3	Год открытия
Северное (Катар)	10 640	1971
Уренгойское (Россия)	10 200	1966
Ямбургское (Россия)	5242	1969
Бованенковское (Россия)	4385	1971
Заполярье (Россия)	3532	1965
Южный Парс (Иран)	2810	1991
Штокмановское (Россия)	2762	1988
Арктическое (Россия)	2762	1968
Астраханское (Россия)	2711	1973
Гронинген (Голландия)	2680	1959
Хасси Р'Мель (Алжир)	2549	1956
Медвежье (Россия)	2270	1967
Панхэндл Юготон (США)	2039	1910
Оренбургское (Россия)	1898	1966
Доулетбадское (Туркмения)	1602	1974

Стадия синтеза метанола



$$M = (\text{H}_2 - \text{CO}_2) / (\text{CO} + \text{CO}_2) = 2$$

$T = 250\text{-}260^\circ\text{C}$

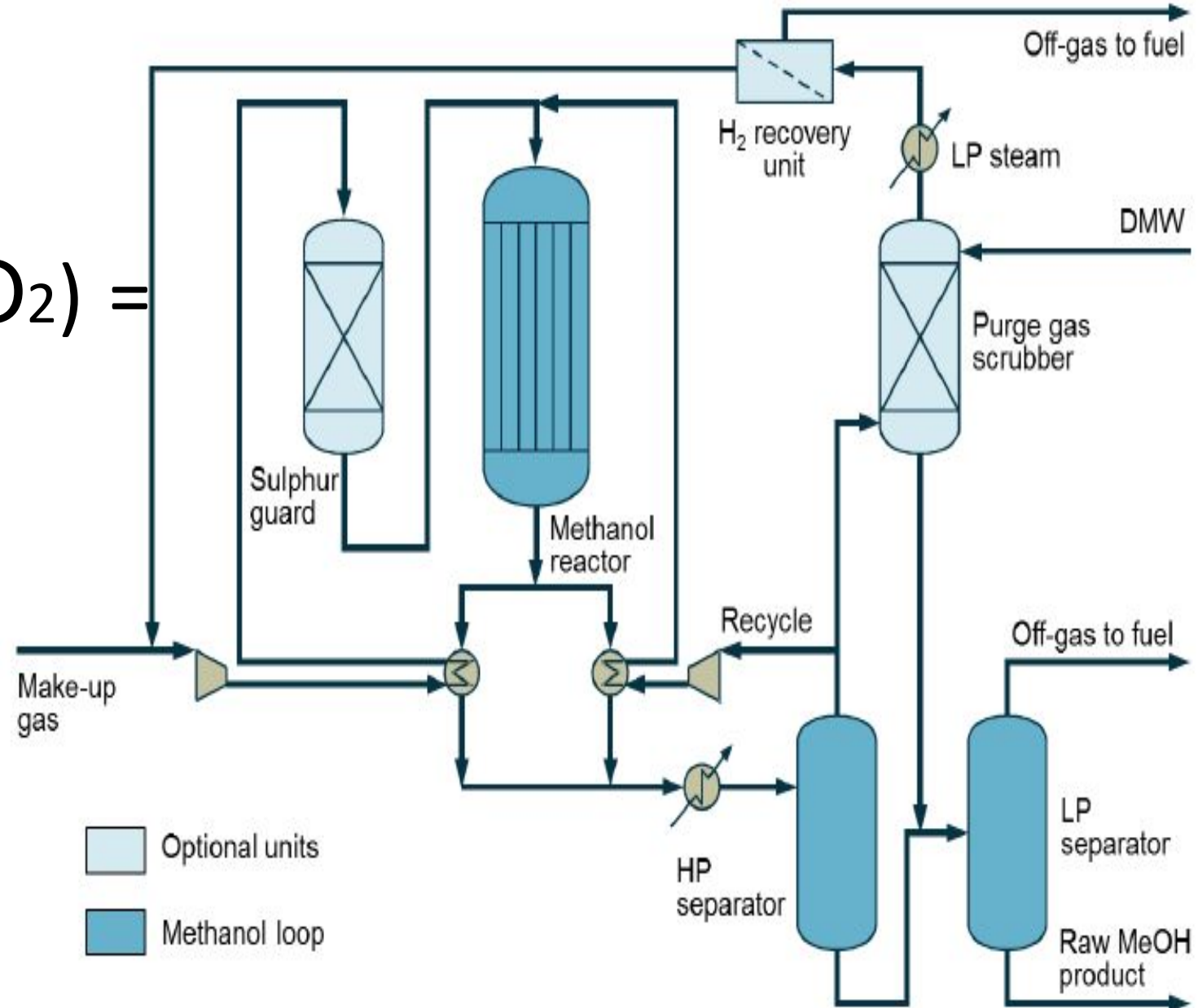
$P = 5\text{-}7 \text{ МПа}$

$Q = 90,7 \text{ кДж/моль}$

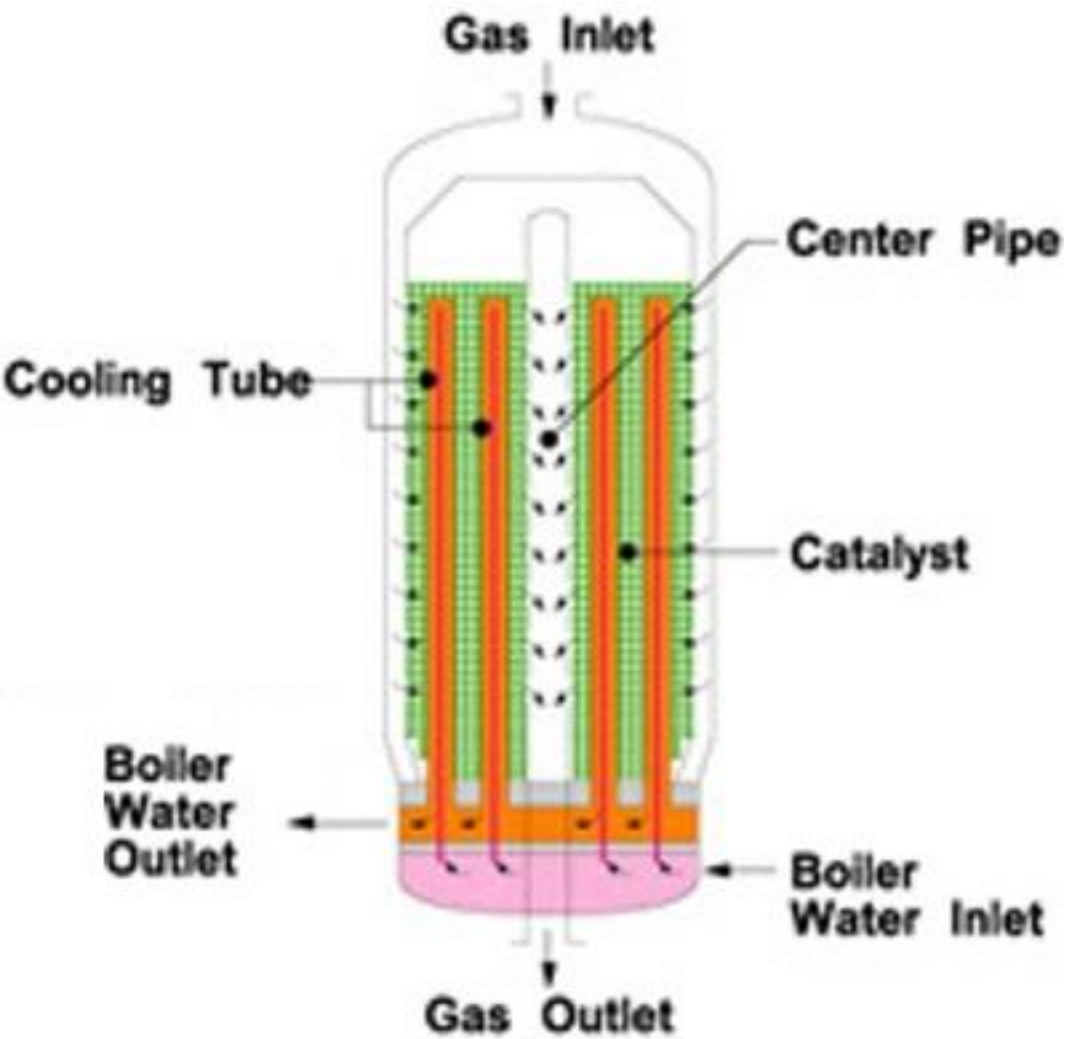
кат: CuO на $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

$X = 50\text{-}80\%$

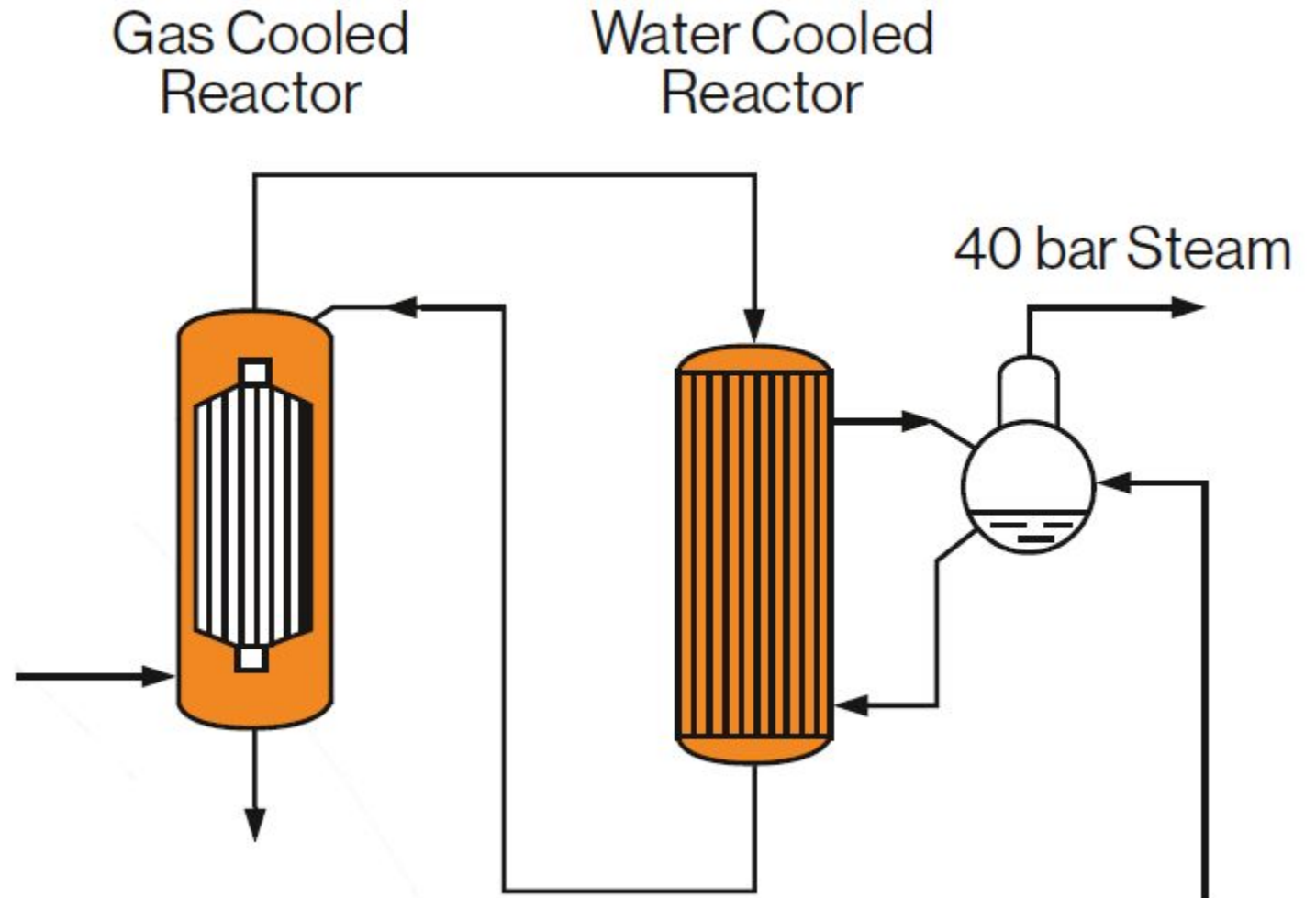
$\Phi = 95\text{-}99\%$



Реакционный узел синтеза метанола



Реактор фирмы Тоуо



Реактор фирмы Лугри

Реакционный узел синтеза метанола фирмы Casale

ГОРИЗОНТАЛЬНАЯ КОЛОННА СИНТЕЗА

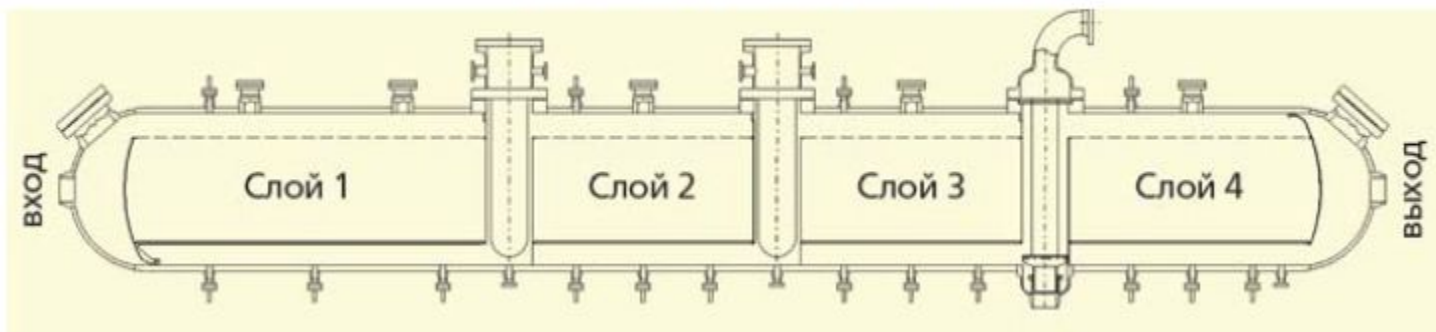
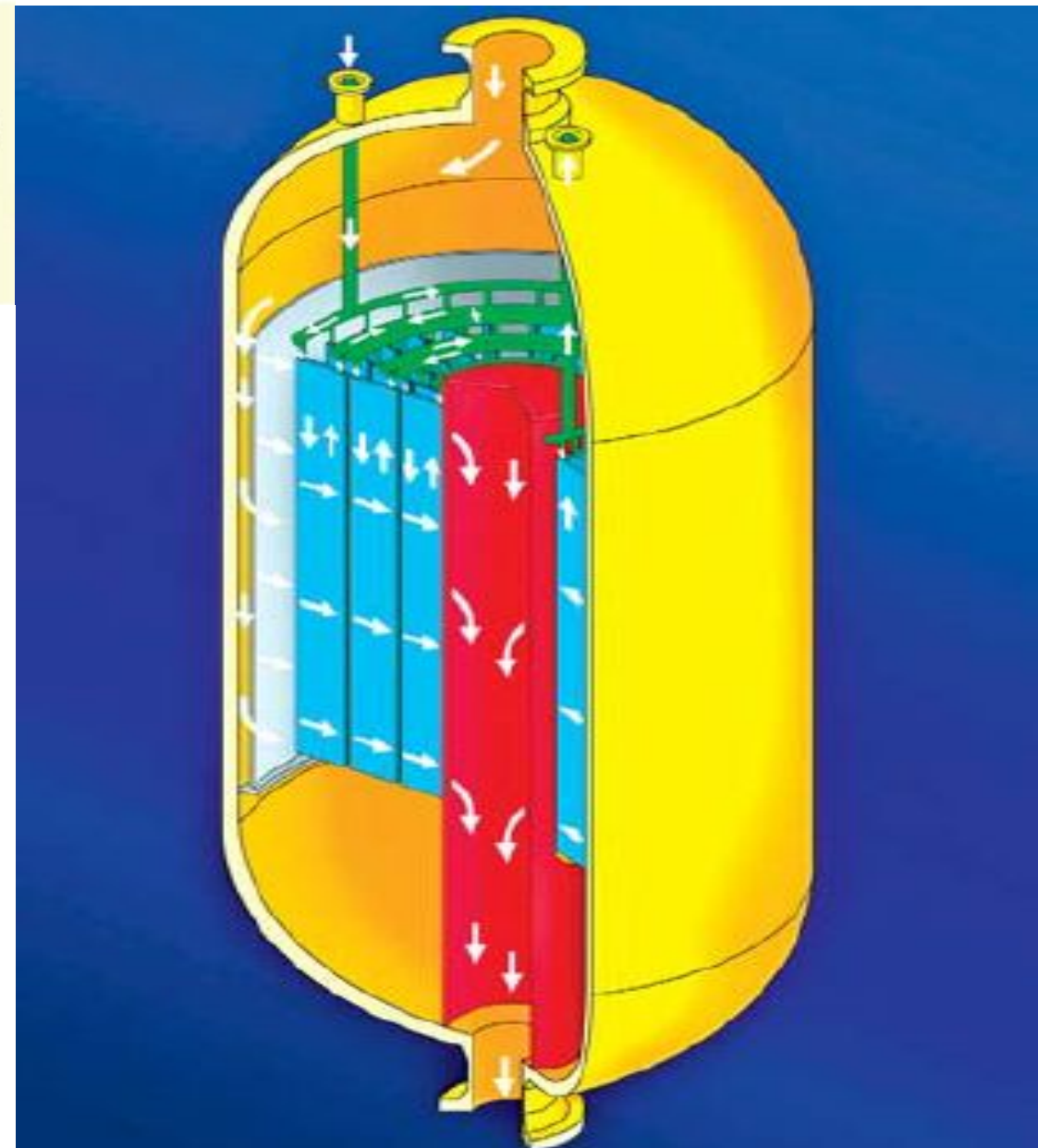
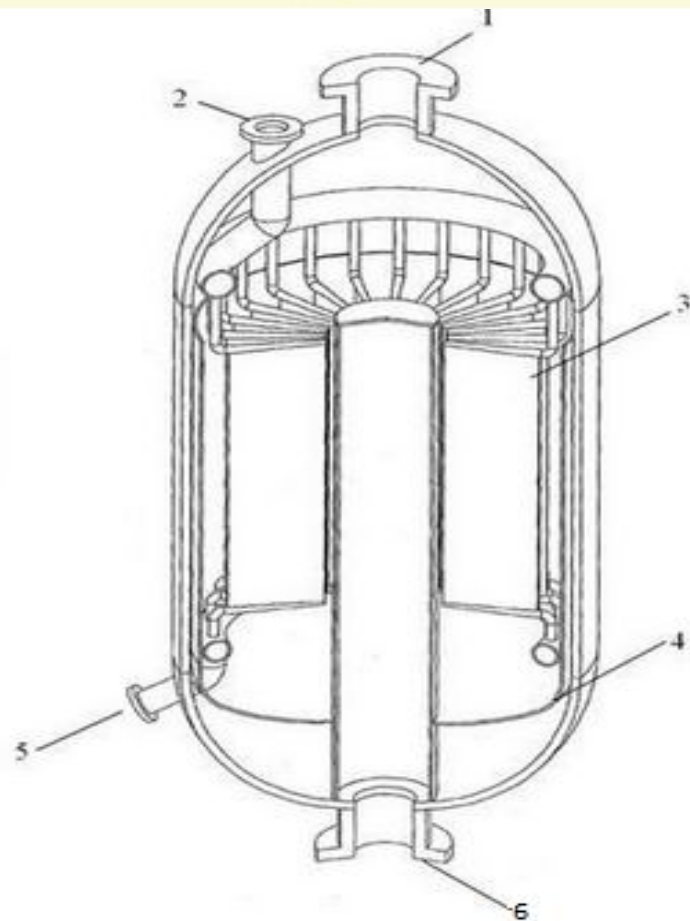
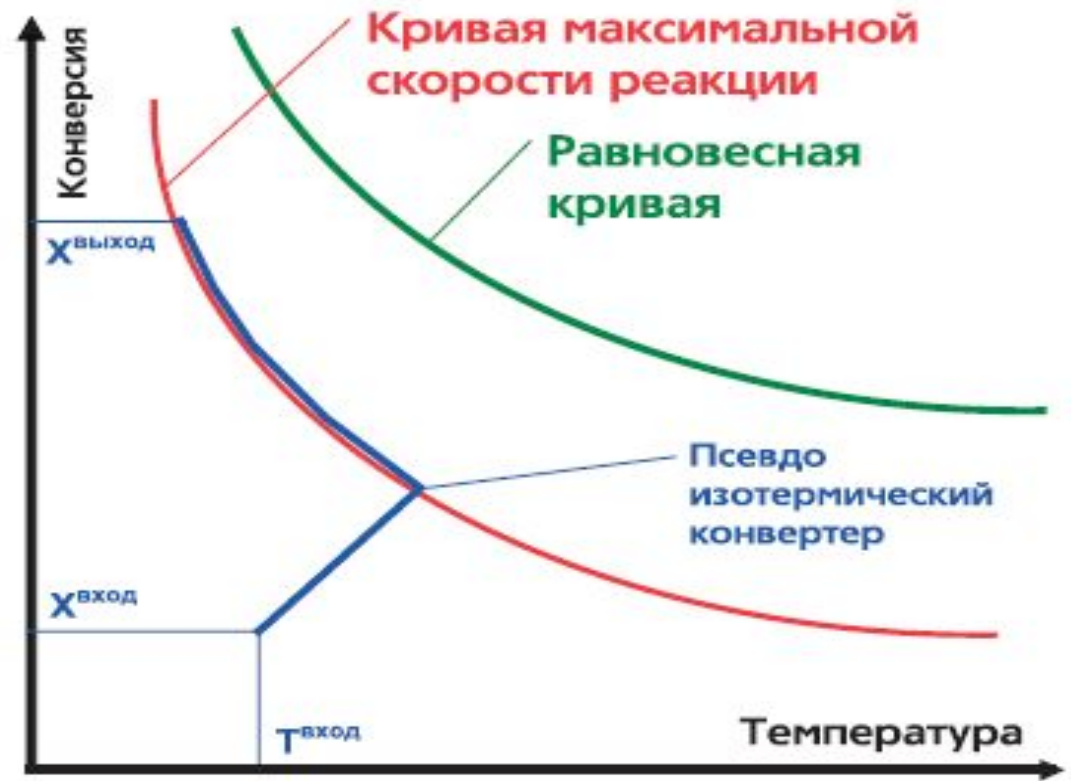


Рисунок – Принципиальная схема конструкции реактора синтеза метанола фирмы «Casale»: 1 – вход свежего синтез-газа; 2 – выход охлаждающего агента; 3 – теплообменная пластина; 4 – корзина для засыпки катализатора; 5 – вход охлаждающего агента; 6 – выход газо-продуктовой смеси.

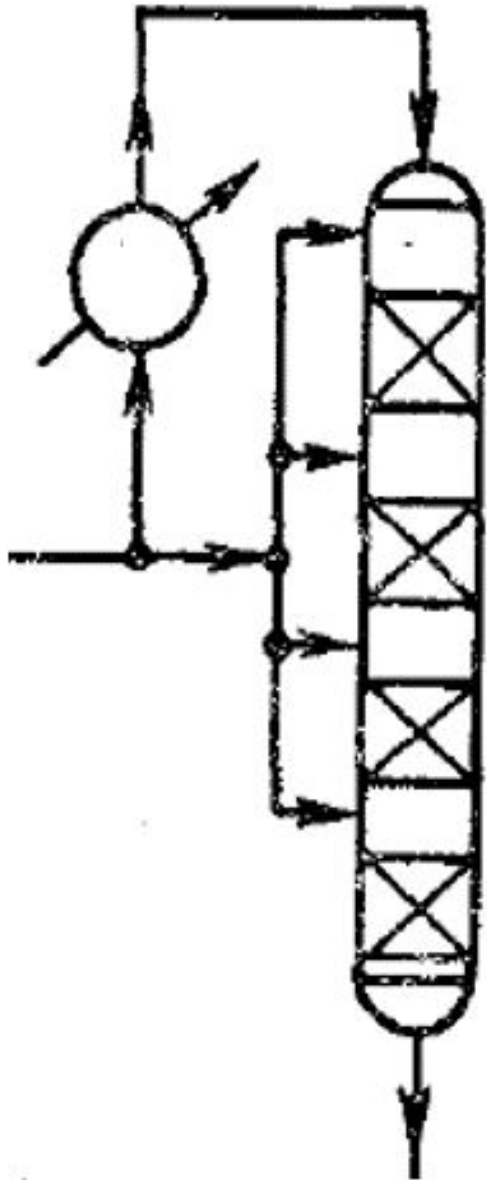


Особенности кинетики в реакторах Casale

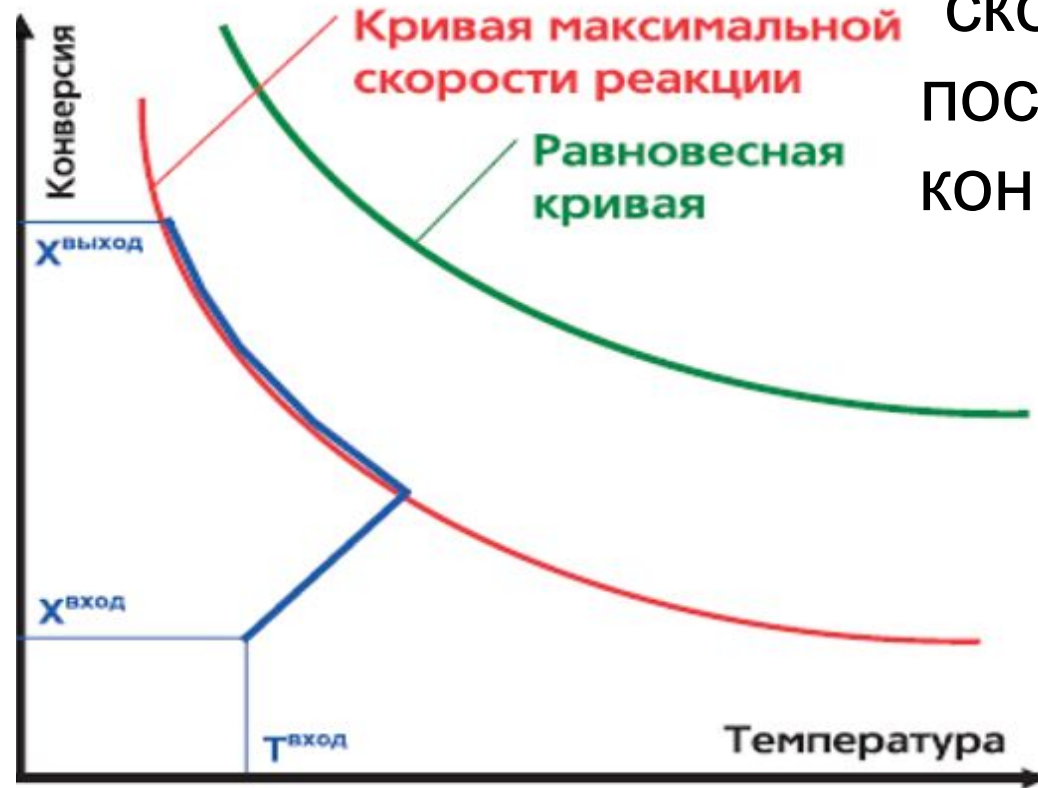


Применение охлаждающих пластин позволяет удалять различное количество тепла в разных частях реактора, достигая максимального использования объёма катализатора с распределением температур, соответствующим самой высокой скорости реакции

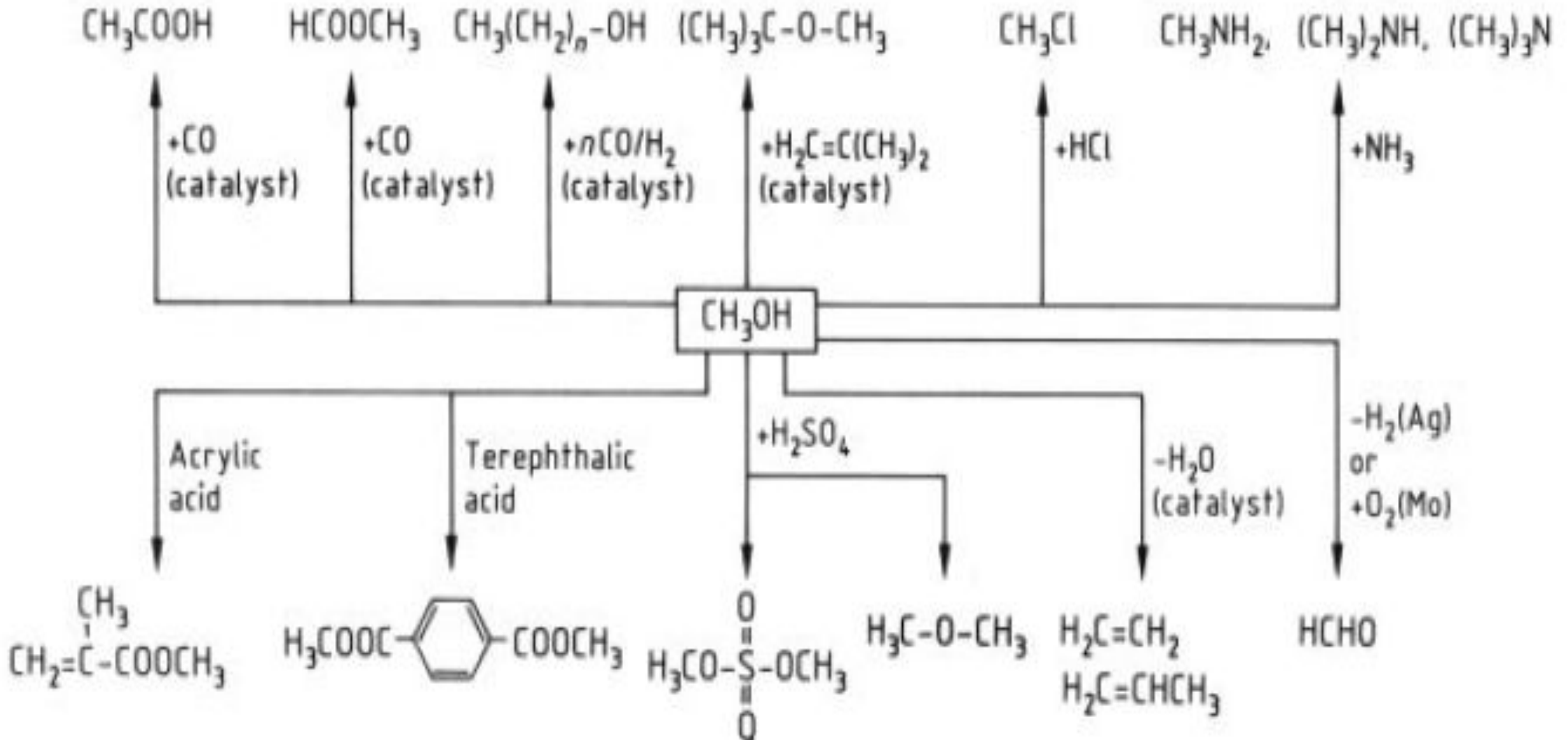
Реакционный узел синтеза метанола фирмы ICI



Регулировка температуры
за счёт дозирования
холодного реагента
Поддерживается высокая
скорость реакции из-за
постоянного увеличения
концентрации реагентов



Дальнейшие пути превращения метанола



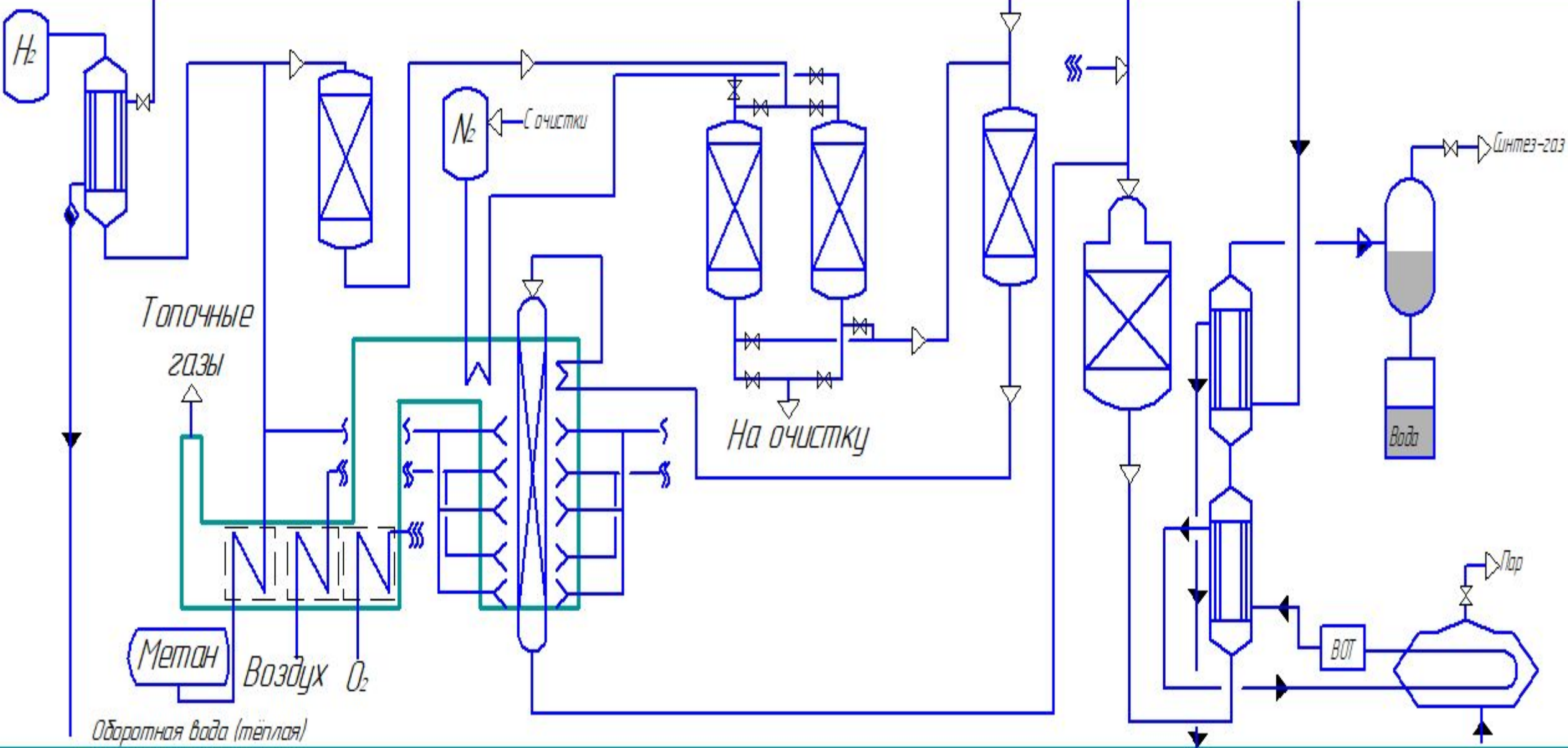
Спрос на мировом рынке

Продукты	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Формальдегид	12194	12864	14213	14864	15209	15873
МТБЭ	7910	7362	7258	6482	6086	5967
Кислоты	3285	3618	3795	4250	4484	5235
Метилметакрилат	905	974	1033	1038	1071	1156
Метиламины	962	972	947	977	994	1020
Растворитель	1436	1494	1535	1565	1598	1625
Диметилтерефталат	492	479	462	435	412	393
ДМЭ	185	203	316	463	1007	2301
Топливо	449	1008	1243	2178	2916	4485
Другие	5478	5894	5847	6337	6564	6708
Общий спрос	33296	34868	36649	38589	40341	44763

* ТЫС.
ТОНН

Обратная вода (холодная)

Технологический пар



Обратная вода (тёплая)

Водный конденсат

Обратная вода (холодная)

Технологический пар

Синтез-203

Обратная вода (тёплая)

Водный конденсат

