

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА ИЗ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА**Вафин Разиль Рашитович**

магистрант, Уфимский государственный нефтяной технический университет, РФ, г. Уфа

Ширязданов Ришат Рифкатович

научный руководитель, д-р. тех. наук, проф., Уфимский государственный нефтяной технический университет, РФ, г. Уфа

Влияние парникового эффекта на окружающую среду является мировой проблемой. Оно связано с огромными выбросами углекислого газа в атмосферу.

Существует несколько способов уменьшения выбросов диоксида углерода в атмосферу:

- переход от углеродных видов топлива к безуглеродным;
- улавливание и хранение диоксида углерода;
- переработка диоксида углерода до ценных веществ.

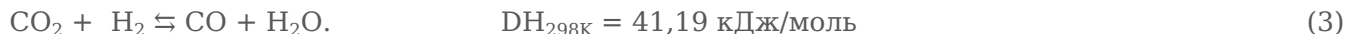
Конверсия углекислого газа рассматривается как дополнительный вариант к хорошо известным стратегиям улавливания, связывания и хранения для сокращения атмосферного CO₂. Этот подход привлекателен в отношении стратегии, поскольку CO₂ может быть преобразован в ценное химическое вещество. Таковыми являются диметилловый эфир, метанол и др. Среди имеющихся вариантов метанол является наиболее выгодным вариантом, который может быть получен в результате гидрирования CO₂ и использован для использования как топливо или в качестве посредника в производстве других соединений [4].

В процессе гидрирования CO₂ основными реакциями являются [2]:

Образование метанола:



Побочной реакцией является реакция водяного газа:



Конверсия CO₂ в полезные химические вещества может осуществляться гомогенными, гетерогенными и ферментативными каталитическими системами. Гомогенные катализаторы обычно обладают более высокой активностью, но гетерогенные катализаторы имеют то преимущество, что они проще с точки зрения конструкции реактора, разделения, обработки, стабильности и возможности повторного использования катализатора [1]. Поэтому было отдано предпочтение преобразованию CO₂ в метанол с использованием гетерогенных катализаторов. В качестве катализаторов процесса в основном используются медносодержащие катализаторы.

Процесс синтеза моделируется как классический процесс синтеза метанола из синтез-газа. Однако в исследовании вместо обычного сырья принимается смесь углекислого газа и водорода. Используемым катализатором принимается разработанный китайскими учеными,

волокнистый катализатор Cu/Zn/Al/Zr.

Моделирование проводится с использованием программы Aspen Plus V8.8. В качестве пакета свойств использовался пакет SRK (Soave-Redlich-Kwong). Метод свойств SRK позволяет моделировать процессы, в которых смесь неполярных (например, CO₂) и полярных (такие как вода) соединений эксплуатируются при высоких температурах и давлениях, с высокой точностью.

В качестве реактора рассматривается изотермический трубчатый реактор синтеза метанола с неподвижным слоем катализатора, охлаждаемый внешним потоком воды. В модели реактора рассматриваются три основные реакции, протекающие при синтезе метанола. Эти реакции – гидрирование CO₂, гидрирование CO и реакция водяного газа.

Рабочими температурой и давлением были определены как 250 °C и 5 МПа. Следующие скорости реакции для используемого катализатора применяются в качестве входных данных для реакторного блока: гидрирование CO₂: 0.099, реакция водяного газа: 0.087 и гидрирования CO: 1. Таким образом, конверсия CO₂ (за один проход) составляет 17,7 %, что практически соответствует в исследовании [1]. Разница зависит от выбора катализатора и оборудования, а также от другой оптимизации процесса. Весь монооксид углерода, образующийся в реакции водяного газа, гидрируется в следующей реакции, так как не должно быть образования CO в процессе.

Водород и углекислый газ вводятся в реактор в молярном соотношении H₂:CO₂ = 3:1, что соответствует литературным данным для получения эффективных коэффициентов конверсии [3]. На рисунке 1 приведена схема процесса синтеза метанола.

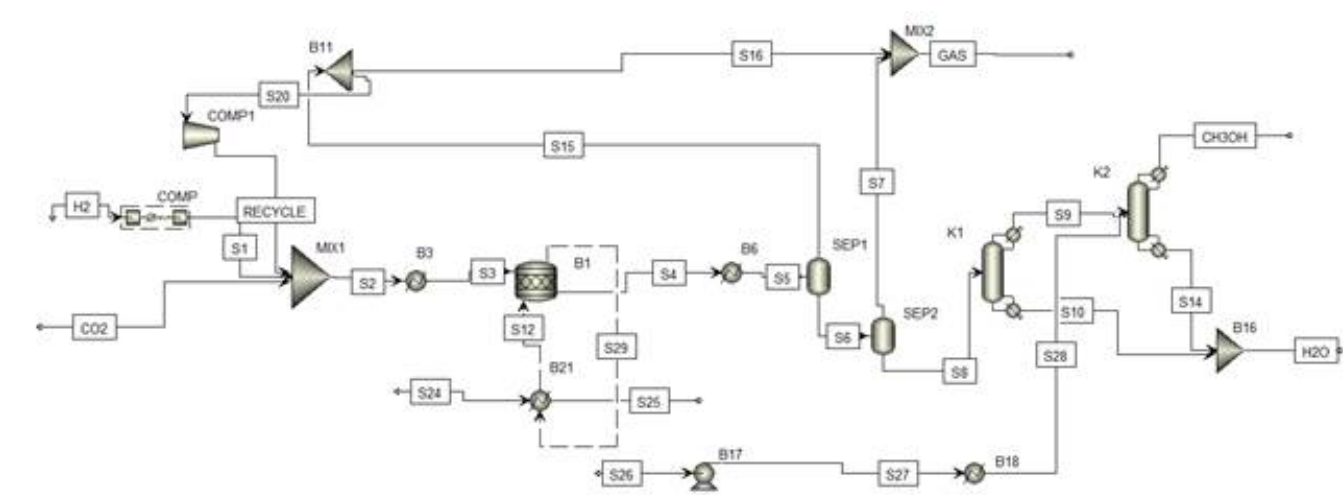


Рисунок 1. Схема процесса синтеза метанола

Далее в таблице 1 представлен материальный баланс процесса.

Таблица.

Материальный баланс процесса

Сырье	Расход, т/ч	Продукты	Расход, т/ч
CO ₂	39,72	CH ₃ OH	21,25
H ₂	5,07	Газ на продувку	42,42

Вода на стрипинг	30	Отработанная вода	11,12
Итого	74,79	Итого	74,79

В результате исследования были определены зависимости выхода целевого продукта от режимных параметров, таких как температура и давление реактора, соотношение $H_2:CO_2$ и объемная скорость подачи сырья (ОСПС).

Увеличение температуры процесса в реакторе увеличивает выход метанола, и максимальный выход составляет 17,7% при температуре 250 °С. Дальнейшее увеличение снижает выход продукта. Это связано с равновесием гидрирования CO_2 . Повышение давления также увеличивает выход метанола в процессе, однако оно ограничивается аппаратным оформлением процесса. Соотношение $H_2:CO_2$ также повышает выход продукта, однако ограничивается производительностью процесса и ОСПС. Повышение ОСПС снижает выход метанола при температуре 200 °С. Повышение ОСПС при температуре 250 °С до 10 ч^{-1} незначительно снижает выход метанола, однако дальнейшее повышение ОСПС приводит к сильному снижению выхода.

Были выявлены оптимальные параметры процесса – температура 250 °С, давление 5 МПа, соотношение $H_2:CO_2 = 3$, ОСПС = 8 ч^{-1} .

Список литературы:

1. An, X. A Cu/Zn/Al/Zr fibrous catalyst that is an improved CO_2 hydrogenation to methanol catalyst / X. An, J. Li, Y. Zuo, Q. Zhang, D. Wang, and J. Wang // Catal. Letters.– 2007.
2. Jadhav, S. G. Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A re-view of recent studies / S. G. Jadhav, P. D. Vaidya, B. M. Bhanage, J. B. Joshi // Chem. Eng. Res. Des., – 2014.
3. Kiss, A. A. Novel efficient process for methanol synthesis by CO_2 hydrogenation / A. A. Kiss, J. J. Praght, H. J. Vos, G. Bargeman, M. T. de Groot // Chem. Eng. J. – 2016.
4. Song C. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO_2 for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing/ C. Song // Catal. Today – 2006.