

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт природных ресурсов
Направление подготовки «Химическая технология»
Кафедра технологии органических веществ и полимерных материалов

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Тема работы
Проект узла синтеза метанола

УДК 661.721.0016

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д2А	Сухорослова Елена Викторовна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры ТОВПМ	Кукурина О.С.	кандидат химических наук		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры менеджмента	Рыжакина Т.Г.	кандидат экономических наук		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности	Раденков Т.А.			

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Технологии органических веществ и полимерных материалов	Юсубов М.С.	доктор химических наук		

Томск – 2016 г.

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт природных ресурсов
Направление подготовки (специальность) Химическая технология
Кафедра технологии органических веществ и полимерных материалов

УТВЕРЖДАЮ:
Зав. кафедрой

(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Бакалаврской работы

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
2Д2А	Сухорословой Елене Викторовне

Тема работы:

Проект узла синтеза метанола

Утверждена приказом директора (дата, номер)

28.01.2016 №410/С

Срок сдачи студентом выполненной работы:

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе

(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).

Объектом исследования является узел синтеза метанола, производительность 860 тыс.тонн/год, режим работы непрерывный, сырьем является синтез-га. Требования к продукту согласно ГОСТ -2222-95.

Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов <i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i>	<i>Обзор литературы. Расчет и аналитика. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение. Социальная ответственность. Заключение. Список использованных источников.</i>
Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i>	<i>Технологическая схема. Основной аппарат. Сборочные единицы.</i>
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i>	
Раздел	Консультант
Проект узла синтеза метанола	к.х.н. Кукурина О.С.
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.	к.э.н. Рыжакова Т.Г.
Социальная ответственность	Раденков Т.А.

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	11.01.2016
--	-------------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Кукурина О.С.	к.х.н		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д2А	Сухорослова Е.В.		

Реферат

Пояснительная записка к ВКР содержит 109 страниц, 3 иллюстрации, 70 таблиц, 30 использованных источников, 3 листа графического материала.

Ключевые слова: метанол, производство, цинк-хромовый катализатор.

Пояснительная записка содержит такие разделы, как:

- Обзор литературы;
- Расчет и аналитика;
- Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение;
- Социальная ответственность;
- Заключение.

В данной работе был рассчитан реактор синтеза метанола, производительностью 860 тыс.тонн/год. Приведена технологическая схема производства метанола, реактор синтеза метанола, сборочные единицы реактора.

В разделе «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» был рассчитан бюджет научно-технического исследования.

В разделе «Социальная ответственность» были рассмотрены вредные и опасные факторы, а также влияние производства на окружающую среду.

Abstract

The note explaining for bachelor project includes 109 p., 3 fig., 70 tables, 30 references, 3 drawings.

Key words: methanol, production, zinc – chromium catalyst.

The note explaining consists of:

- literature review;
- calculations and analysis;
- financial management, efficient use of resources and cost-effective use of resources;
- social accountability;
- conclusion.

The project of reactor for methanol synthesis with capacity 860 thousands ton per year was implemented. The process flow diagram, reactor for methanol synthesis and assembly components were designed.

Chapter “Financial management, efficient use of resources and cost-effective use of resources” was devoted to research and technical expenditure.

Chapter “Social accountability” considers health and safety hazards and environmental impact as well.

Содержание

Введение.....	7
1. Обзор литературы.....	9
1.1. Техничко-экономическое обоснование проекта	9
1.2. Характеристика исходного сырья.....	11
1.3. Характеристика продукта	13
1.4. Физико-химические основы технологического процесса.....	15
1.5. Выбор и обоснование конструкции основного аппарата.....	18
1.6. Катализаторы	19
1.7. Выбор и обоснование технологической схемы производства.....	20
Заключение	24
Список использованных источников:	25

Введение

Метанол, или метиловый спирт является одним из базовых продуктов в химической промышленности и используется для производства других химических производных, которые, в свою очередь, используются для производства повседневных продуктов, таких как строительные материалы, пены, смолы, пластмассы, краски, полиэстер и различные медицинские и фармацевтические продукты. Рост потребностей метанола приводит к постоянному увеличению мощностей во многих странах и увеличению объемов его производства[1].

Непрерывно растет число продуктов, для получения которых в качестве сырья используется метанол. Производство формалина, карбамидных смол, уксусной кислоты, поливинилового спирта и ацеталей, а так же химических средств защиты растений, антифризов, денатурирующих добавок. Значительно возрос интерес к метанолу как к важному и экономически эффективному сырью. В последнее время, предполагается, что метанол найдет широкое применение в качестве источника энергии, газового топлива для тепловых электростанций, моторного топлива и как компонент автомобильных бензинов. Благодаря добавке метанола улучшаются антидетонационные свойства бензина, повышается КПД двигателя и уменьшается содержание вредных веществ в выхлопных газах [2].

На сегодняшний день спрос на метанол растет более быстрыми темпами, чем увеличение мощностей по его производству.

В настоящее время объемы мирового производства метанола приближаются к 40 млн тонн в год. В следующие пять лет в строй будет введено новых мощностей более чем на 18 млн тонн. Южная Америка, страны Ближнего Востока, Азии станут крупнейшими центрами мирового производства и промышленных поставок метанола. Тем временем, рост спроса на метанол составит 5 млн тонн в год.

На данный момент крупнейшим мировым производителем метанола является компания Methanex. Это транснациональная компания, мощности которой составляет 9,27 млн. тонн или более 20% от совокупных мировых мощностей. Головной офис компании расположен в Ванкувере (Канада).

Производственные мощности компании расположены:

- в Новой Зеландии – 2 завода совокупной мощностью 2,4 млн. т. 98% метанола, произведенного на этих заводах, экспортируется в Японию, Корею и Китай.

- в Чили – 4 завода совокупной мощностью 3,8 млн. тонн;

- в Тринидаде – 2 завода мощностью 0,85 млн. тонн и 1,7 млн. тонн (Компания Methanex располагает 63,1% долей этого завода);

- в Канаде – 1 завод мощностью 0,53 млн. тонн. Завод простаивает с ноября 2005 года.

По состоянию на начало 2014 г. в РФ функционируют девять производителей метанола с суммарной мощностью установок 4 млн т/год. В региональном разрезе действующих мощностей по выпуску метанола лидируют Приволжский и Сибирский федеральные округа, на чью долю приходится почти 75%. В 2013 г. производство метанола в РФ составило 3,56 млн тонн. Более 70% от этого объема пришлось на трех крупнейших производителей – «Метафракс», «Сибметакхим» и «Томет» [3].

1. Обзор литературы

1.1. Технико-экономическое обоснование проекта

Мировой спрос на метанол в 2004 г составлял ~33,5 млн.т/год, что на 4 % больше по сравнению с 2005 годом [4], спрос в 2007 г- 35 млн.т/г [5]. В таблице 1 представлены данные по мировой структуре потребления метанола.

Таблица 1 – Структура потребления метанола в мире (%) [6]

Область применения	Мировое производство		
	2005	2008	2010
Формальдегид	37,0 - 38,0	37,2	41,0
Диметилтерефталат	2,0	3,0	-
Уксусная кислота	11,0 - 12,0	10,0	14,0
МТБЭ	19,0 - 20,0	14,0	12,0
Метилметакрилат	2,9 - 3,0	3,0	3,0
Хлорметаны	6,0	-	6,0
Метиламины	3,0	-	4,0 - 5,0
Растворители	4,6 - 6,0	-	6,0
Диметиловый эфир	-	6,0	-
Уротропин	-	-	-
Моторное	3,0 - 4,0	-	-
Прочее	13,0 - 18,0	-	14,0

На основании приведенных выше данных по структуре основных направлений использования метанола для производства различных видов продукции в мировой промышленности можно отметить:

— В настоящее время изменения произошли за счет удельного веса МТБЭ и последующего его снижения. Доля формальдегида несколько возросла, в целом же структура потребления метанола не претерпела существенных изменений;

— Самым крупным потребителем метанола является производство формальдегида.

Согласно прогнозам ожидается рост потребления метанола в новых сферах [7], таких как:

— топлива на электростанциях;

- сырья для производств олефинов по технологии МТО;
- компонента моторных топлив или сырья для производства диметилового эфира.

На территории Томской области сосредоточена богатые природные ресурсы: нефть, газ и др.

Строительство производства метанола обусловлено:

- Потребностью промышленности в метаноле.
- Наличие сырья.
- Наличие метанолпотребляющего производства.

Обеспечение потребности действующего производства в водяном паре, горячей воде на отопление, вентиляции и горячего водоснабжения, предусмотрено установкой двух водогрейных котлов типа КВГМ - 100 производительностью 100 Гкал/ч каждый.

Обеспечение производства в электроэнергии от ГПП - 1 и ГПП - 2, установленных на территории ТНХК.

Водоснабжение производственной водой осуществляется насосной станцией 1-го подъема (НС - 1), установленный на берегу реки Томь и насосной станцией 2-го подъема (НС - 2), расположенный на территории ВОС ТНХК. Водоснабжение хозяйственной питьевой водой обеспечивается НСВ - 4, расположенной на территории ВОС ТНХК.

Себестоимость производства метанола определяется двумя основными факторами – капитальными затратами и стоимостью исходного сырья, а так же расходы на транспортировку готовой продукции.

Данные по эффективности производства метанола зависят от целого ряда факторов, таких как применяемая технология, стоимость сырья и энергоресурсов и т.п. Поэтому приводимые в литературе данные могут существенно отличаться. В [8] приводятся обобщенные технико-экономические показатели производства метанола:

- потребление энергии - 25,5-32ГДж/т;

- эффективность производства - 62-69 %;
- эмиссия CO₂ - 12-27 кг/Гдж.

Капитальные затраты производства метанола зависят от их масштаба. В таблице 2 представлена структура капитальных вложений в производство метанола.

Таблица 2 – Структура капитальных вложений (%) в производство метанола [9]

Объект строительства	Строительные работы	Оборудование	Монтаж	Всего
Цех синтеза	8,9	60,0	15,6	84,8
Цех дистилляции	2,6	4,1	2,4	9,1
Складские помещения и емкости	2,0	1,1	0,8	3,9
Прочие объекты	1,2	0,4	0,9	2,5
Итого	14,7	65,6	19,7	100,0

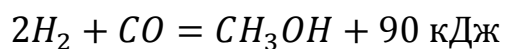
В настоящее время известно несколько способов получения метанола в промышленности:

- каталитическое неполное окисление метана;
- каталитическое гидрирование CO и CO₂;

Поиски других способов синтеза метанола ведутся в различных странах, однако промышленного внедрения они пока не нашли. В настоящее время промышленное значение имеет только один способ синтеза метанола из синтез-газа содержащего водород и оксид углерода. Одним из перспективных направлений по-прежнему считается прямое окисление метана. Этот способ является предметом многих исследований на протяжении ряда лет. Отмечалось, что для экономической целесообразности данного процесса необходимо, чтобы селективность была выше 77%[1].

1.2. Характеристика исходного сырья

Как уже отмечалось выше, в настоящее время основным промышленным способом получения метилового спирта является каталитический синтез его из оксида углерода и водорода по реакции:



В качестве исходного сырья для получения синтез-газа $2H_2 + CO$ используются различные источники углеводородного сырья, такие как:

- природный газ;
- различные газы нефтепереработки;
- газы производства ацетиленового пиролиза природного газа;
- коксующийся уголь и др.

Природный газ в настоящее время является основным сырьем для производства метанола, что наглядно показывает таблица 3.

Таблица 3 - Изменение структуры сырьевой базы производства метанола(%) [4, 9, 10]

Сырье	1965	1980	2005
Синтез-газ ацетиленовых производств	28,5	-	1,2*
Конверсия природного газа	37,8	73,8	73,6
Нефть и нефтепродукты	-	24,4	23
Газификация кокса	7,6	-	-
Каменный уголь	13,5	-	2,2
Коксовый газ	11,9	-	-
Лесохимическая смола	0,7	-	-
Σ	100,0	100,0	100,0

Наиболее распространенным процессом производства синтез-газа является каталитическая паровая конверсия углеводородного сырья.

Сырьевой газ для производства метанола содержит примеси являющиеся каталитическими ядами для применяемых в промышленной практике катализаторов. В таблице 4 приводятся нормативные показатели качества природного газа транспортируемого по магистральным трубопроводам [1].

Таблица 4 - Показатели качества природного газа, транспортируемого по магистральным газопроводам (ОСТ 50-40-83 «Газы горючие природные поставляемые и транспортируемые по магистральным газопроводам») [1]:

Показатели	Климатический район			
	умеренный		холодный	
	1.05-30.09	1.10-30.04	1.05-30.09	1-10-30.04
Точка росы, °С				
— по влаге, не более	0	-5	-10	-20
— по углеводородам не более	0	0	-5	-10
Механические примеси, кг/м ³ не более	0.003	0.003	0.003	0.003
Сероводород, г/м ³ не более	0.02	0.02	0.02	0.02
Меркаптановая сера, г/м ³ не более	0.036	0.036	0.036	0.036
Объемная доля кислорода, % не более	1.0	1.0	1.0	1.0

1.3. Характеристика продукта

Готовым продуктом перегонки метанола является метанол - ректификат. Техническое наименование: метанол технический.

Метанол – CH_3OH .

Молекулярный вес - 32,04.

Качество метанола - ректификата должно соответствовать требованиям ГОСТ -2222-95.

Метанол (метиловый спирт) - простейший алкоголь, бесцветная жидкость с запахом, напоминающим винный спирт. Растворяется в воде в любых соотношениях, является хорошим растворителем органических кислот. При контакте с перекисью натрия, хромовым ангидридом, кристаллическим перманганатом калия и другими сильными окислителями метанол может загореться. Большинство газов хорошо растворяются в метаноле.

Таблица 5 – Физические свойства метанола

$T_{\text{кип}}$	$T_{\text{плавл}}$	$T_{\text{вспышки}}$	$T_{\text{восплам.}}$	$T_{\text{самовосплам.}}$	Плотность
64,7 °С	-97,8 °С	6 °С	13 °С	440 °С	0,792 г/см ³

Метанол сильный нервно-сосудистый яд с резко выраженным кумулятивным действием. Попад в организм, он вызывает поражение центральной нервной системы, зрительного нерва, печени, почек и других органов. При приеме внутрь - смертельная доза – 30 мл, 5÷10 мл вызывает тяжелое отравление, сопровождающееся потерей зрения.

Метанол вызывает отравление и при всасывании через поры кожи, а также при вдыхании паров.

Предельно-допустимая концентрация паров метанола в воздухе рабочей зоны производственных помещений 5 мг/м³. Класс опасности-3.

Средства защиты: фильтрующий противогаз с коробкой БКФ, А, резиновые перчатки, защитные очки, а также спецодежда согласно действующим типовым нормам выдачи, спец.обувь и предохранительные приспособления. Пары метанола с воздухом образуют взрывоопасную смесь.

Концентрационные пределы распространения пламени от 6.98 до 35.5%, плотность паров по воздуху - 1,1

В химической промышленности метиловый спирт применяется в качестве полупродуктов для многих промышленных синтезов. Основными потребителями метанола являются производства формальдегида, синтетического каучука, уксусной кислоты, органического стекла.

Технические требования к готовой продукции представлены в таблице 6.

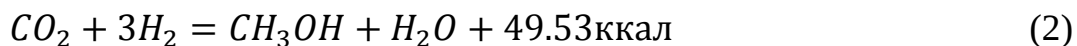
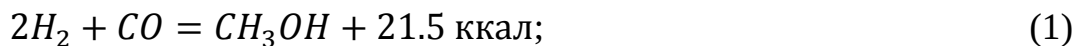
Таблица 6 - Характеристика готовой продукции [11]

№	Наименование показателя	Ед. измер.	Показатели качества готовой продукции ГОСТ 2222-95 марка А
1	Массовая доля метанола	%	99.95
2	Плотность при 20 °С	г/см ³	0.791-0.792
3	Температурные пределы а) предел кипения б) 99 % продукта перегоняется в пределах, не более	°С °С	64.0 -65.5 0.8
4	Испытание с перманганатом калия, не менее	мин	60
5	Массовая доля воды, не более	%	0.05
6	Массовая доля свободных кислот	%	0.0015

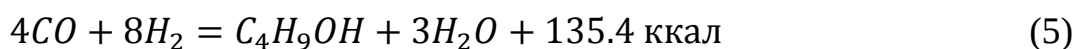
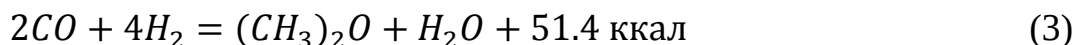
	в пересчете на муравьиную кислоту, не более		
7	Массовая доля альдегидов и кетонов, в пересчете на ацетон, не более	%	0.003
8	Массовая доля летучих соединений железа в пересчете на железо, не более	%	0.00001
9	Массовая доля аммиака и аминокислот в пересчете на аммиак, не более	%	0.00001
10	Массовая доля хлора, не более	%	0.0001
11	Массовая доля серы, не более	%	0.0001
12	Массовая доля этанола, не более	%	0.01
13	Массовая доля нелетучего остатка после испарения	%	0.001
14	Смешиваемость с водой		Смешивается без следов помутнения опалесценции
15	Внешний вид		Бесцветная прозрачная жидкость без нерастворимых примесей

1.4. Физико-химические основы технологического процесса

Основные реакции, протекающие при синтезе метанола в стандартных условиях и значения рассчитанной теплоты реакций для газообразного состояния[1]:

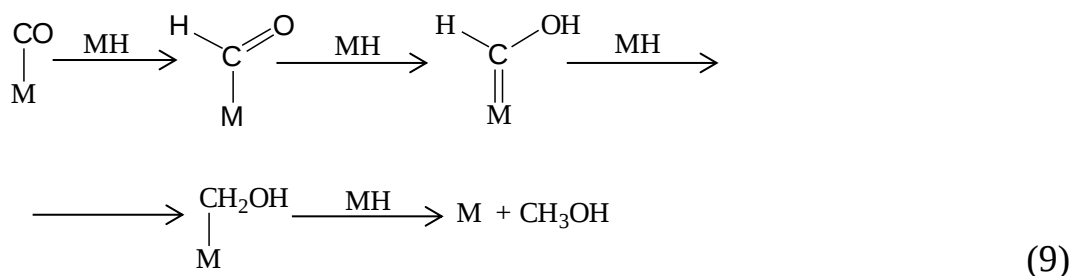


Кроме того, при синтезе метанола протекают и другие реакции, в том числе [1]:

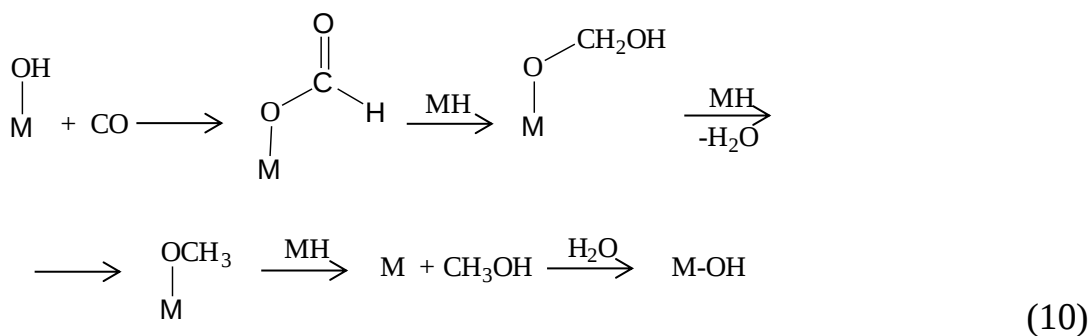


Тепловой эффект основной реакции синтеза метанола $2H_2 + CO = CH_3OH$ при $P=Const$ был рассчитан Казарновским Я.С., Михайловой С.А. И Казарновской Д.Б.[1].

Для объяснения механизма образования метанола на гетерогенных катализаторах было предложено два механизма [12]. Согласно одному из них, адсорбированный монооксид углерода претерпевает ряд последовательных стадий гидрирования с образованием поверхностных промежуточных соединений [13]:

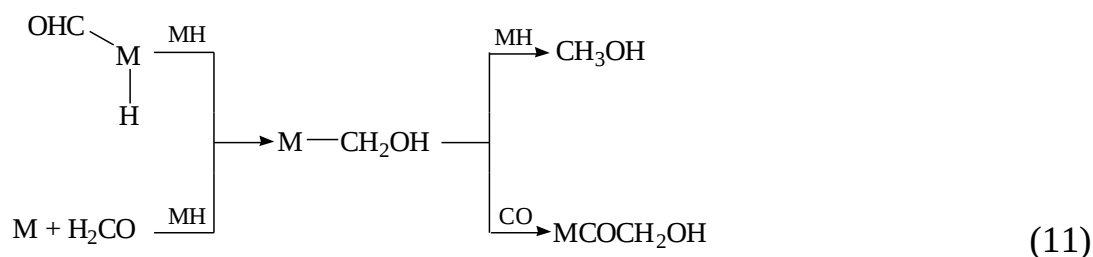


Другой механизм предусматривает в качестве первой стадии внедрение CO в поверхностный гидроксил с образованием поверхностного формиата, последующие гидрирование и дегидратация которого приводят к образованию поверхностных метоксильных производных, а затем – метанола [13]:



Согласно такому механизму, промежуточные соединения связаны с поверхностью через кислородный мостик. Подтверждением этого механизма служит то, что он применим как в случае гомогенных, так и в случае гетерогенных катализаторов. Имеется достаточно много подтверждений того, что синтез метанола протекает через последовательные стадии гидрирования и образование формальдегида в качестве предполагаемого промежуточного

продукта гидрирования СО в кислородсодержащих соединениях. Принято считать, что конкурирующее образование метанола этиленгликоля в случае гомогенных катализаторов является следствием параллельного протекания реакций гидрирования и внедрения СО по связи М-С промежуточно образующегося М-СН₂ОН [13]:



Установление истинного механизма синтеза метанола сопряжено с трудностями, связанными с применением высокого давления, и на основании имеющихся в настоящее время экспериментальных данных однозначно определить его невозможно [13].

Влияние основных параметров на синтез метанола в общих чертах можно сформулировать следующими основными показателями [2]:

- с повышением давления выход метанола возрастает почти прямо пропорционально и резко возрастает степень превращения СО и СО₂;
- с повышением температуры равновесный выход метанола понижается;
- при повышении отношения Н₂:СО возрастает степень превращения СО и СО₂. Возрастает содержание СО в газе (т.е. уменьшение отношения Н₂:СО) приводит к возрастанию равновесного выхода метанола;
- с увеличением содержания СО₂ в газе равновесный выход метанола меняется незначительно.

Данные о влиянии температуры и давления на равновесный выход метанола приведены в таблице 7 [14]. С повышением температуры в интервале температур 200–400 °С при давлениях 5–10 МПа равновесная концентрация метанола и соответственно конверсия СО уменьшаются.

Увеличение давления при постоянной температуре приводит к росту равновесной концентрации метанола, особенно при 280-400 °С.

Таблица 7 - Влияние температуры и давления на равновесный выход метанола [14]

Давление, МПа	Содержание метанола в паровой фазе, % (об.) при температуре, °С					
	240	280	300	340	380	400
5	26,0	13,9	807	2,9	0,9	0,6
10	31,7	25,7	20,4	9,9	3,9	2,4
15	32,8	30,1	27,0	17,3	8,8	5,6
20	33,1	31,8	30,1	23,0	13,3	9,9
30	33,3	32,8	32,1	28,6	21,4	17,0

1.5. Выбор и обоснование конструкции основного аппарата

Одним их основных аппаратов в процессе получения метанола является колонна синтеза. Она состоит из корпуса высокого давления и насадки. Насадка содержит колосниковые решетки, на которые насыпают катализатор, и газораспределительное устройство для подачи холодного газа. Для замера и регулирования температуры по слою катализатора установлены термопары.

В настоящее время находятся в эксплуатации насадки шахтного типа, полочные несовмещенные, полочные совмещенные с теплообменником, с комбинированной полочной насадкой с противоточными трубками в катализаторной коробке и нижним теплообменником.

Конструкции реакторов синтеза метанола при низком давлении существенно отличаются от реакторов синтеза метанола при высоком давлении. Вследствие снижения температуры синтеза до 210-290 °С колонна не имеет насадки. Температурный режим поддерживают с помощью холодный байпасов. В технологических схемах производства метанола, работающих при 40-60 кгс/см², используют колонну синтеза полочного типа. Размеры аппарата (диаметр, высота) зависят от производительности одного

агрегата. Необходимо отметить, что при одной и той же производительности агрегатов, работающих при $50\text{-}30 \text{ кгс/см}^2$, размеры колонны в первом случае больше, чем во втором. Корпус колонны не обдувают холодным газом, так как температура синтеза на медьсодержащем катализаторе достаточно низкая ($210\text{-}290 \text{ }^\circ\text{C}$). Для регулирования температуры в слое катализатора по высоте колонны предусмотрен ввод холодных байпасов.

1.6. Катализаторы

В качестве катализаторов процесса в промышленности широкое распространение получили таблетированные цинкохромовые катализаторы общего химического состава $(1\text{-}4) \text{ ZnO} \cdot \text{ZnCr}_2\text{O}_4$. Этот процесс проводят при высоких давлениях. Невостановленные катализаторы содержат $50\text{-}60\% \text{ ZnO}$, $25\text{-}30\% \text{ Cr}_2\text{O}_3$, $1\text{-}17\%$ графита и $8\text{-}10\%$ воды. В качестве промоторов используют оксиды Al, Th, Zr, Ta, V, Fe, Ca, Mg. По типу действия промоторы делят на внутрикристаллические (входящие в кристаллическую решетку, например, Fe, Ca, Mg) и межкристаллические (например, Cr_2O_3). Производительность промышленных катализаторов по метанолу составляет $1\text{-}2 \text{ кг/л}\cdot\text{ч}$ [14].

Устойчивость и срок службы катализаторов в значительной степени зависит от соотношения $\text{H}_2\text{:CO}$. Так как срок службы цинкохромовых катализаторов составляет 4-6 месяцев при соотношении $\text{H}_2\text{:CO} = (3\text{-}4)\text{:}1$ и от одного года до двух лет при $\text{H}_2\text{:CO} = (10\text{-}12)\text{:}1$ [14].

В последние годы широкое распространение начали получать низкотемпературные катализаторы. К их числу относятся медьцинкохромовые (CuO , ZnO и Cr_2O_3) и медьцинкалюминиевые (CuO , ZnO и Al_2O_3) катализаторы. Типичные современные катализаторы такого типа содержат $25\text{-}90\% \text{ Cu}$ и $8\text{-}60\% \text{ Zn}$ или $30\text{-}80\% \text{ Cu}$ и $10\text{-}50\% \text{ Zn}$. В качестве промотирующих добавок используют Cr, Al, Mn, V, Ag. Медьцинковые катализаторы работают при давлении $5\text{-}10 \text{ МПа}$, состава $52\text{-}54\% \text{ CuO}$, $26\text{-}28$

% ZnO и 5-6 % Al_2O_3 (до восстановления), который активен при давлении 4-6 МПа и 220-280 °С. Очень высокой активностью обладают образцы низкотемпературного катализатора состава (%): CuO – 71, ZnO – 25,8 и Cr_2O_3 – 3,2; наиболее активен такой катализатор при давлении 3-4 МПа [14].

Для синтеза метанола предложено много катализаторов. Лучшими оказались катализаторы, основным компонентом которых является оксид цинка и медь [2].

1.7. Выбор и обоснование технологической схемы производства

Многочисленные технологические схемы производства метанола включают три обязательных стадии:

- очистка синтез-газа от меркаптанов, карбониллов железа и частиц компрессорного масла;
- синтез;
- очистка и ректификация метанола-сырца;

На предприятиях России действуют пять технологических схем производства метанола, отличающихся способами подготовки газа и синтеза готового продукта. Технологические решения могут быть различными, как по аппаратному оформлению, так и по компоновочным вариантам, построения технологических схем.

Установка производительностью 150000 т/год может эффективно работать как в непрерывном, так и в периодическом режиме.

Непрерывные схемы лучше использовать для стабильного выпуска одной марки продуктов (базовой). Для получения продуктов с различными характеристиками предпочтительнее использовать периодические варианты. Меньше объем работ по перенастройке и очистке аппаратурной схемы, а также меньшие затраты на автоматизацию процесса.

Технологическая схема классического процесса получения метанола приведена на рисунке 1.

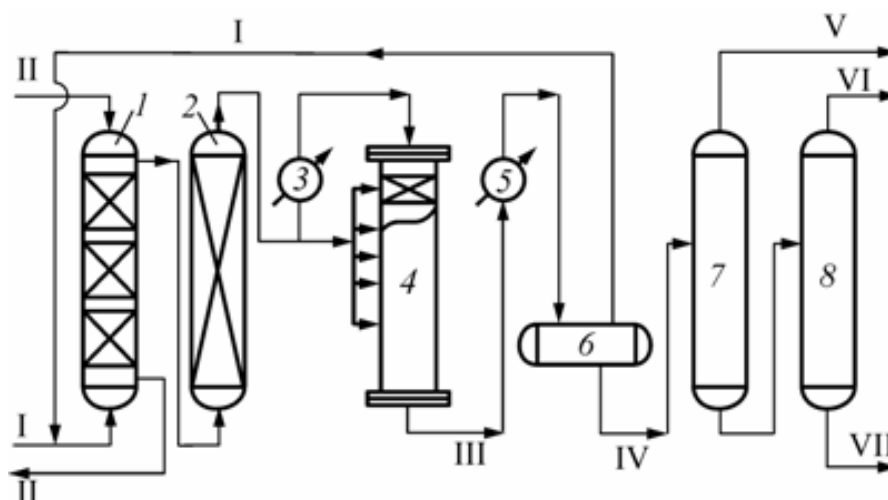


Рисунок 1[15] - Схема синтеза метанола: 1- скруббер; 2 - адсорбер; 3 - теплообменник; 4 - реактор синтеза; 5 - холодильник; 6 - сепаратор; 7, 8 - ректификационные колонны К-7 и К-8;

I - синтез-газ; II - вода; III - реакционные газы; IV - метанол-сырец; V - диметиловый эфир; VI - метанол; VII - высшие спирты.

Свежий синтез-газ под давлением 1–2 МПа поступает на водную отмывку от диоксида углерода в скруббер 1. После скруббера газ дожимается до нужного давления, очищается в адсорбере 2, заполненном активированным углем, от пентакарбонила железа и разделяется на два потока. Один поток подогревается в теплообменнике 3 и подается в колонну синтеза 4, другой в холодном состоянии направляется в пространство между слоями катализатора. Реакционные газы охлаждаются в холодильнике 5, при этом из них конденсируется метанол и некоторые побочные продукты: вода, диметиловый эфир, часть высших спиртов и др. В сепараторе 6 конденсат отделяется от газов, которые возвращаются в процесс.

Конденсат метанола-сырца направляется в ректификационную колонну 7 (К-7). С верха К-7 отгоняется диметиловый эфир. Кубовая жидкость К-7 поступает в колонну 8. В качестве дистиллята в К-8 отбирается метанол с примесью воды. Он направляется на очистку от воды с помощью

острого пара. Из куба К-8 отводятся высшие спирты. Выход метанола составляет 85–90 %.

Фирма «ICI» реализовала в промышленном масштабе синтез метанола, осуществляемый в более мягких условиях – при 5 МПа и 250 °С. Это наиболее современный процесс получения метанола.

Капиталовложения и себестоимость метанола снижены приблизительно на 25 %. В процессе обеспечивается высокий выход метанола (более 95 %).

Принципиальная технологическая схема получения метанола (фирмы «ICI») приведена на рисунке 2.

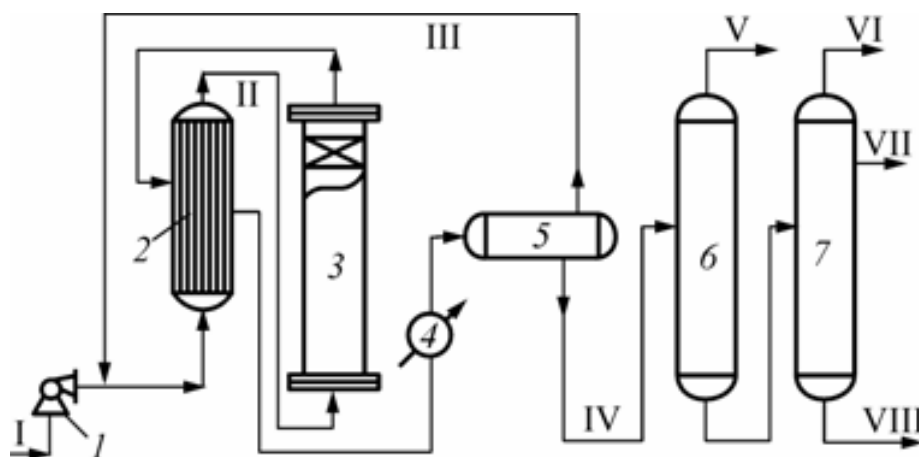


Рисунок 2[15] - Схема синтеза метанола (фирма «ICI»): 1 - центробежный насос; 2 - теплообменник; 3 - реактор синтеза; 4 - холодильник; 5 - сепаратор; 6, 7 - ректификационные колонны;

I - синтез-газ; II - продукты синтеза; III - непрореагировавший синтез-газ; IV - метанол-сырец; V - диметиловый эфир + синтез-газ; VI - вода с органическими примесями; VII - товарный метанол; VIII - смесь высших спиртов.

Синтез-газ, получаемый риформингом лигроина, сжимается центробежным насосом 1 до 5 МПа, нагревается в теплообменнике 2 отходящими газами до 250 °С и поступает в реактор синтеза 3. Синтез проводят при 240–260 °С. Регулирование температуры в реакторе синтеза осуществляется с помощью струй холодного газа, подаваемого по всей

высоте реактора через специальное распределительное устройство (распределители). Производительность одного реактора – 500 т метанола в сутки [15].

Продукты синтеза после теплообменника 2 охлаждаются в холодильнике 4. Сконденсированный метанол собирается в сепараторе 5, а непрореагировавший газ смешивается со свежим синтез-газом и вновь направляется в реактор синтеза.

Метанол-сырец из сепаратора 5 подается в ректификационную колонну 6. В верхней части колонны отгоняются легкокипящие примеси - главным образом диметиловый эфир и растворенные газы. Кубовый продукт из колонны 6 подается на питание колонны 7. В качестве дистиллята с верха колонны отгоняется вода, боковым отбором отбирается товарный метанол. В виде кубового продукта из колонны отводится небольшое количество смеси высших спиртов.

Метод фирмы «ICI» позволяет получать метанол высокой степени чистоты (99,85 %). В настоящее время фирмы используют для производства метанола различные каталитические системы. Разновидности катализаторов и условия осуществления синтеза метанола различными фирмами приведены в таблице 8.

Таблица 8 - Условия осуществления синтеза метанола

Фирмы	Катализаторы	Температура, °С	Давление, МПа
«Nissui-Topsol»	(CuO + ZnO)/Cr ₂ O ₃	230–260	10–15
«Vulkan»	ZnO/Cr ₂ O ₃	270–330	15-25
«Pritchard»	CuO	200–330	10-25
«BASF»	(CuO + ZnO)/Al ₂ O ₃	200–350	5-25
«ICI»	(CuO + ZnO)/Al ₂ O ₃	240–260	До 5
«Lurgi»	(CuO + ZnO)/Al ₂ O ₃ ; CuO + ZnO	230–250	4-5

Заключение

В данной работе был рассмотрен процесс синтеза метанола. В технико-экономическом обосновании приведен подробный сравнительный анализ выбора способа производства. На основании производственных данных и литературных источников для процесса была выбрана циркуляционная система. Часовая производительность реактора по метанолу равна 107285 кг/ч. Рассчитаны материальный и тепловой балансы. Высота реактора равна 11,6 м, а его внешний диаметр 4,4. Был проведен механический, гидравлический и расчет и подбор дополнительного оборудования. В технологической схеме предусмотрено автоматическое управление процессом, аналитический контроль сырья и готовой продукции.

В разделе «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и энергосбережение» были проанализированы конкурентные решения и сделан вывод о том, что выбранное нами научно-техническое исследование является более эффективным решением поставленной в бакалаврской работе технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности.

В разделе «Социальная ответственность» были рассмотрены вредные и опасные факторы и способы защиты от них. Так же в данном разделе было рассмотрено влияние данного производства на окружающую среду и охрана труда.

Список использованных источников:

1. Чернышев А.К., Даут В.А., Сурба А.К., Сиротин А.В., «Метанол. Свойства, производство, применение», Т.1, Москва, 2011г.
2. Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Берегартен М.Г., «Общая химическая технология», 3-е издание, Москва, 2004г.
3. [Электронный ресурс]. - Режим доступа [www. URL: http://rcc.ru/article/vzglyad-v-budushee-44610](http://rcc.ru/article/vzglyad-v-budushee-44610)
4. Пантелеева Е., «Евразийский химический рынок», 2005, №7-8, 46-61
5. «The Chemical Journal», (Химический журнал), 2007, №1-2, 21
6. Чернышев А.К., Даут В.А., Сурба А.К., Сиротин А.В. и др., «Метанол. Свойства, производство, применение», Т.2, Москва, 2011г.
7. Брагинский О.Б., «Химия и бизнес», 2007, №3-4(83-84), 39-41
8. Biederman P., Grube Th., «Methanol as an Energy Carrier», Shriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energietechnik/Energy Technology, 2006, Dand/Volume 55
9. Брунштейн Б.А., Клименко В.Л., Цыркин Е.Б., «Производство спиртов из нефтяного и газового сырья», Л., 1964, Недра
10. Караваев М.М., Лепков В.Е., Попов И.Г., Шепелев Е.Г., «Технология синтеза метанола», М., Химия, 1984г.
11. ГОСТ 2222-95 Метанол технический. Технические условия
12. Н.Н. Kung. Catal. Rew.29,235(1980)
13. Р.А. Шелдон, перевод с англ. под ред. профессора С.М. Локтева, «Химические продукты на основе синтез газа», М., Химия, 1987г.
14. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В., «Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза», М., Высшая школа, 2010г.
15. [Электронный ресурс]. - Режим доступа [www. URL: http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/06_syr](http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/06_syr)

16. Гутник С.П. Расчеты по технологии органического синтеза: учебное пособие / С. П. Гутник, В. Е. Сосонко, В. Д. Гутман. — Москва: Химия, 1988.

17. Лашинский А.А. Основы конструирования и расчета химической аппаратуры : справочник / А. А. Лашинский, А. Р. Толчинский. — 3-е изд., стер. — Москва: Альянс, 2008.

18. Павлов К.Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии : учебное пособие для вузов / К. Ф. Павлов, П. Г. Романков, А. А. Носков. — 10-е изд., перераб. и доп.. —репринтное издание. — Москва: Альянс, 2013.

19. Видяев И.Г., Серикова Г.Н., Гаврикова Н.А., Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: методическое пособие/ - Издательство Томского политехнического университета, 2014 г.

20. ГОСТ 12.1.005—88. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны [Текст]. - введ. 01.01.1989.- М.: Стандартиформ, 2008. – 49 с.

21. СанПиН 2.2.4.584-96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. Санитарные правила и нормы.

22. ГОСТ 12.1.007. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

23. ГОСТ 12.1.003-89. Шум. Общие требования безопасности.

24. ГОСТ 12.1.012-90. Вибрационная безопасность. Общие требования.

25. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий.

26. ГОСТ Р 22.0.01-94. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Основные положения [Текст]. - введ. 01.01.1995.- М.: Издательство стандартов, 1994. – 11 с.
27. ГОСТ 12.0.004-90. Организация обучения безопасности труда [Текст]. - введ. 01.07.1991.- М.: Стандартиформ, 2010. – 16 с.
28. Конституция Российской Федерации [Электронный ресурс]. - Режим доступа www. URL: <http://www.consultant.ru/popular/cons>
29. Белов С.В., Ильницкая А.В., Козьяков А.Ф. Безопасность жизнедеятельности и др. 7-е изд., стер. — М.: Высшая школа, 2007. — 616 с.
30. ГОСТ 12.1.038–82 ССБТ. Электробезопасность. Предельно допустимые уровни напряжений прикосновения и токов.