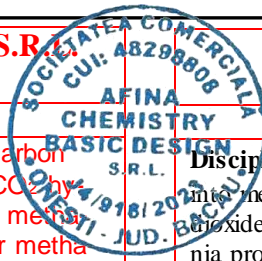


**Discipline: PROCESS:** direct hydrogenation of carbon dioxide into methanol, copper-zinc catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation, carbon dioxide from flue gases for methanol synthesis, CO<sub>2</sub> from ammonia production for methanol synthesis

**Name:** [Alexander.gadetskiy@inbox.lv](mailto:Alexander.gadetskiy@inbox.lv)

**Sign.**

**Date:** 06.08.2024



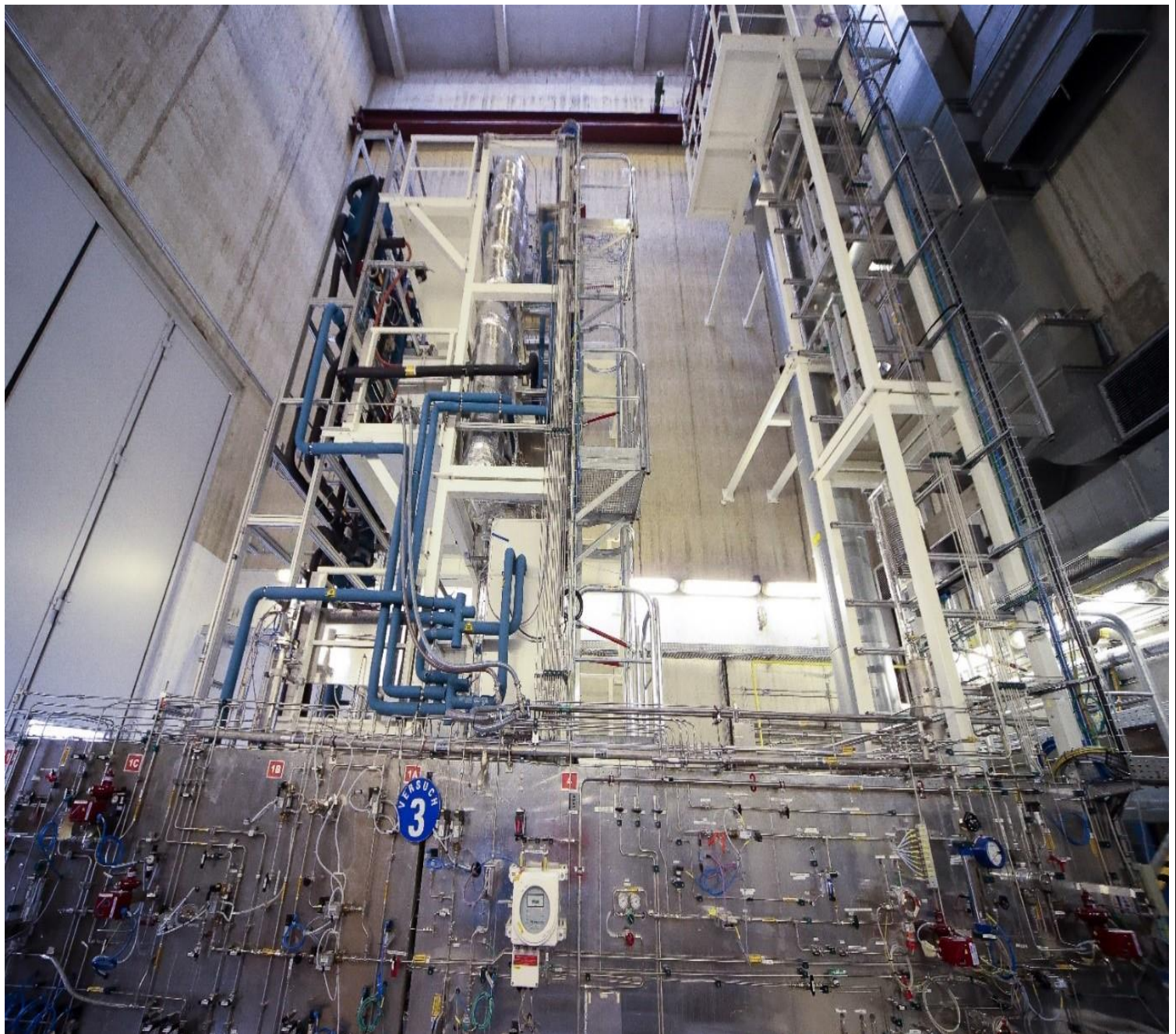
**Discipline: PROCESS:** direct hydrogenation of carbon dioxide into methanol, copper-zinc catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation, carbon dioxide from flue gases for methanol synthesis, CO<sub>2</sub> from ammonia production for methanol synthesis

**Name:** [Alexander.gadetskiy@inbox.lv](mailto:Alexander.gadetskiy@inbox.lv)

**Sign.**

**Date:** 06.08.2024

**Абсорбции CO<sub>2</sub> из дымовых газов и его гидрирование до метанола на Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе, 23.000 т/год. Базовый проект, расчет процесса и оборудования для пилотной установки. Аудит технологии.**



## Содержание

1. Введение.....
2. Исходные данные переданные для выполнения технологического аудита.....
3. BFD схема процесса, материальный баланс, краткое описание технологии.....
4. Достаточность и обоснованность опросных листов на оборудование. Ценовые характеристики .....
5. Достаточность баланса энергоресурсов для обоснованности конфигурации ОЗХ и очистных сооружений производственных стоков.....
6. Базовое проектирование, создание реплики, лицензионные права .....
7. Выводы и рекомендации применительно к коммерциализации процесса.....

Полный комплект базового инжиниринга, является достаточно объемным документом <https://enky-afina.ru/bazovyj-1>

Для аудита технологического процесса исходных данных представленных в этом разделе более чем достаточно, обычно используется не более половины <https://enky-afina.ru/bazovyj-3>

Аудиты технологического процесса имеют два перпендикулярных направления:

1. Стандартное сравнение давно и хорошо изученных процессов по ряду показателей между собой <https://enky-afina.ru/audity-1-4>

- расходы сырья, катализаторов, химикатов
- расходы энергоресурсов
- удобство технологического обслуживания и технологический сервис
- регулирование процесса
- аппаратное оформление процесса
- удельные затраты на строительство.

Перечень можно дополнять, но это не меняет сути, т.к. по процессам известно все. Одним из примеров является сравнение между собой 7 (семи) технологий промышленного получения диметилкарбоната <https://enky-afina.ru/konceptualnii-proekt-n2k>

2. Определение возможности коммерциализации процессов, имеющих принципиально иную технологическую конфигурацию, использующих каталитические системы отличные от применяемых ранее, имеющих принципиально иное аппаратное оформление и т.д. Примером является нынешний отчет по аудиту.

## 1. Введение.

Технологические данные представленные в дизайн-проекте разрабатывались для пилотного проекта получения метанола гидрированием диоксида углерода, выделенного абсорбцией из дымовых газов или утилизация CO<sub>2</sub> из абгазов процесса, например, в производстве аммиака. Производительность по метанолу 23.000 т/год.

Пилот выполнен в модульном исполнении из трех блоков:

- абсорбер CO<sub>2</sub> с использованием N-(2-этоксиэтил)-3-морфолинопропан-1-амина, далее по тексту ЕЕМРА
- реактор гидрирования CO<sub>2</sub> на Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе до метанола
- ректификация реакционной смеси разделением на ЕЕМРА и азеотроп метанола, с последующей разгонкой метанола до товарного качества

Основной целью создания «пилота» являлось проведение расширенных испытаний по выделению CO<sub>2</sub> из дымовых газов, образующихся при сжигании угля и природного газа

на тепловых электростанциях. Рассматривалось 90% улавливание, при наиболее худшем варианте, т.е. дымовых газов, образующихся при сжигании каменного и даже бурого угля. В отчете указывается, что улавливание CO<sub>2</sub> из абгазов, образующихся в производстве аммиака, более простая задача.

Разработчики дизайн-проекта в отношении ЕЕМРА сообщают, что при расчете процесса они использовали следующие достоверные материалы:

- повышение вязкости при взаимодействии с CO<sub>2</sub> очень незначительное
- поверхностное натяжение при взаимодействии с CO<sub>2</sub> изменяется незначительно
- коррозионная активность очень низкая
- термическая и химическая стабильность высокая
- хорошо смешивается с водой

Основная проблема для использования ЕЕМРА – дорогостоящий продукт по причине не освоенного крупнотоннажного производства

Достижения при эксплуатации «пилота»:

- получены и подтверждены практические результаты для модификации процесса с минимальным содержанием воды в растворителе
- значительно снижено количество тяжелых, поэтому процесс регенерация ЕЕМРА осуществляется в более мягких условиях

Разработчики дизайн-проекта утверждают, что вопрос гидрирования CO<sub>2</sub> является второстепенным, т.к. катализатор Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> коммерциализирован, процесс достаточно изучен и готов к масштабированию.

Разработчики дизайн-проекта признают, что ректификация реакционной массы осложнена разделением ЕЕМРА от азеотропа метанола, из-за очень больших количеств азеотропа. Дальнейшая ректификация, ничем не отличается от процессов очистки и концентрирования метанола.

Аудирование процессов на основе пилотных установок принципиально отличается от аудита промышленных процессов и в первую очередь, по отсутствию необходимости аудита оборудования, все внимание уделяется только технологии.

## 2. Исходные технологические данные переданные для выполнения аудита

Исходные данные на процесс абсорбции CO<sub>2</sub> из дымовых газов или утилизация CO<sub>2</sub> из абгазов производстве аммиака и его последующее гидрирование до метанола, предоставлены в общем объеме текстового и табличного материала – **650 листов**. Из них исследования ЕЕМРА – 310 листов, гидрирование CO<sub>2</sub> – 230 листов и ректификация – 110 листов.

### 3. BFD схема процесса, материальный баланс и краткое описание технологии

3.1 На схеме не указано производство водорода и очистка водородсодержащего газа не вступившего в процесс гидрирования.

3.2 На схеме не указана регенерация ЕЕМРА.

3.3 На схеме не указана ректификация метанола до товарного качества.

Схема 1.



Таблица 1.

| Материальный баланс процесса абсорбции CO <sub>2</sub> из дымовых газов и его последующее гидрирование до метанола на Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> катализаторе |                |                   |                  |                                    |
|--|----------------|-------------------|------------------|------------------------------------|
| Сырьё  | % масс         | т/год             | кг/час           |                                    |
| Дымовые газы   | 99.93%         | 193,546.40        | 24,193.30        | CO <sub>2</sub> до 19%, вода 17%   |
| ЕЕМРА свежий   | 0.07%          | 134.40            | 16.80            |                                    |
| Водород свежий   | 2.31%          | 4,474.40          | 559.30           |                                    |
| <b>Итого</b>   | <b>100.00%</b> | <b>193,680.80</b> | <b>24,210.10</b> |                                    |
| Продукты переработки   | % масс         | т/год             | кг/час           |                                    |
| Метанол  | 11.78%         | 22,813.20         | 2,851.65         | Склад                              |
| Абгазы после абсорбера   | 63.55%         | 123,080.80        | 15,385.10        | Азот 93.4%, CO <sub>2</sub> 2.8%   |
| Абгазы после реактора  | 0.12%          | 224.24            | 28.03            | Метанол 42.3% H <sub>2</sub> 49.4% |
| Абгазы ректификации  | 0.34%          | 658.40            | 82.30            | Метанол 89% H <sub>2</sub> O 9.1%  |
| ЕЕМРА на утилизацию  | 0.07%          | 134.40            | 16.80            | Сжигание                           |
| Вода из дымовых газов  | 17.11%         | 33,136.80         | 4,142.10         | Очистка стоков, метанол 0.0%       |
| Вода процесса  | 7.04%          | 13,632.80         | 1,704.10         | Очистка стоков, метанол 0.8%       |
| <b>Итого</b>   | <b>100.00%</b> | <b>193,680.64</b> | <b>24,210.08</b> |                                    |

### 3.3 Краткое описание процесса.

В Разделе 1 указывалось, что при аудировании процессов на основе пилотных установок все внимание уделяется только технологии, т.к. оборудование подлежит мас-

штабированию и аппаратное оформление промышленного процесса может значительно отличаться от пилотного. Именно поэтому описание процессов по данному разделу выполнено только с упоминанием реакторов и колонн, хотя разработчики дизайн-проекта приводят детальное описание и других аппаратов.

### 3.3.1 Абсорбции CO<sub>2</sub> из дымовых газов или абгазов производстве аммиака

Дымовые газы охлаждаются до +25°C, если при этой температуре содержание влаги не превышает 1.5% масс., дальнейшее охлаждение не требуется. Если содержание влаги превышает указанный предел, то охлаждение продолжают, как правило, +15°C вполне достаточно.

Охлажденный дымовой газ с содержанием влаги не более 1.5% масс. подается компрессором низкого давления в абсорбер. Абсорбер цилиндрический аппарат колонного типа из нержавеющей стали. Подача газа производится снизу, орошение абсорбера, сверху. ЕЕМРА. Молярное соотношение CO<sub>2</sub>/ЕЕМРА после абсорбера до 0.328.

Абсорбентом является N-(2-этоксиэтил)-3-морфолинопропан-1-амин, далее ЕЕМРА. Абсорбер оборудован внутренними распределительными устройствами (обычно Mellapak или любой аналог) для обеспечения максимального времени контакта и улавливания CO<sub>2</sub> с эффективностью до 90%. Абсорбер работает при температуре не выше +30°C и давлении 1 бар, оптимальная температура процесса +12-18°C. Завышение температуры в абсорбере снижает эффективность, для этого в контур циркулирующего абсорбента включается водяной охладитель с циркулирующей захлажденной водой. Максимальная температура процесса не должна увеличиваться более чем на 5°C за счет тепла абсорбции.

При масштабировании процесса:

- абсорбер имеет несколько секций насадки (распределительных устройств)
- охлаждение выполняется ступенчатым, т.е. для каждой секции собственный циркуляционный контур охлаждения
- высота адсорбера увеличивается до 25 метров из-за разделения на пять секций с собственными циркуляционными контурами охлаждения

Газы, далее абгазы, очищенные от CO<sub>2</sub> с верха абсорбера, через каплеотбойник сбрасываются на свечу в атмосферу. В составе абгазов основным компонентом является азот, доля CO<sub>2</sub> не превышает 10%, а также будут присутствовать кислород, монооксид углерода, инертные газы, т.е. все те компоненты, которые присутствовали в дымовом газе, но не были абсорбированы ЕЕМРА или конденсатом водяных паров. Потребность в дополнительной очистке абгазов (или она не требуется) определяется нормами и правилами страны строительства.

### 3.3.2 Гидрирование CO<sub>2</sub> в метанол на Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе

ЕЕМРА, насыщенный CO<sub>2</sub> подается через верхний штуцер реактора. Водород подается компрессором в поток ЕЕМРА. Оба потока подогреваются паровыми подогревателями до температуры процесса. Реактор цилиндрический аппарат из нержавеющей стали. Катализатор Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> работает в стационарном слое и ограничен верхними и нижними сетками для исключения уноса. Защитный слой катализатора выполняется инертами, например, кольца Рашига. Для снятия тепла реакции в слой катализатора предусматривается подача холодного водорода, что учитывается в общем водородном балансе.

Режим процесса гидрирования: 120°C при давлении до 25 бар. Молярное соотношение CO<sub>2</sub>/ЕЕМРА до реактора гидрирования 0.328 и 0.0113 после реактора.

При масштабировании процесса принципиальным является подача сырья с верха или с низа реактора.

Перепад давления по слою катализатора не превышал 0.8 бар в начале цикла и 1.5 бар в конце цикла перед регенерацией. Расчетные количества катализатора на два реактора 6.5 т.

Регенерация катализатора горячим азотом 450-500°C при содержании кислорода не более 1.0% об. В процессе пилотных испытаний цикл между регенерациями достигал 30 суток. Полная замена катализатора через 2 года, на основании практических данных. Окончание регенерации по содержанию кислорода и CO<sub>2</sub> в газах регенерации.

### 3.3.3 Ректификация реакционной смеси.

Реакционная смесь подается на дегазацию, которая осуществляется в сепараторе, работающем при температуре 120°C и давлении 10-15 бар. ВСГ (водородсодержащий газ) с верха сепаратора после очистки компримируется и возвращается на гидрирование. Жидкая фаза с низа сепаратора подается на колонну разделения ЕЕМРА и азеотропа метанола.

Колонна разделения ЕЕМРА и азеотропа метанола работает при температуре верха 45°C и температуре куба 240°C. Давление в колонне чуть выше атмосферного или очень слабый вакуум. Кубовым продуктом является ЕЕМРА, который после очистки от тяжелых возвращается рециклом на абсорбцию. Пары с верха колонны конденсируются и возвращаются в виде флегмы, а балансовые количества подаются на колонну выделения товарного метанола.

Разработчики дизайн-проекта условно считают, что колонна выделения товарного метанола работает при температуре верха 95°C и температуре куба 130°C. Давление в колонне 3 бар. Кубовым продуктом является товарный метанол с чистотой 99.6% масс, который откачивается на склад. Пары с верха колонны конденсируются и возвращаются в виде флегмы, а балансовые количества подаются на очистные сооружения. По факту «пилота» ректификация азеотропа метанола до качества 99.6% масс. отсутствует, но конечно же легко достижима.

#### **4. Достаточность и обоснованность опросных листов на оборудование. Ценовые характеристики**

Раздел не применяется для пилотных установок.

#### **5. Достаточность баланса энергоресурсов для обоснованности конфигурации ОЗХ и очистных сооружений производственных стоков**

Раздел не применяется для пилотных установок.

#### **6. Базовое проектирование, создание реплики, лицензионные права**

Разработчики технологии в настоящий момент выполнили:

- выбор абсорбента N-(2-этоксиэтил)-3-морфолинопропан-1-амина. ЕЕМРА – дорогостоящий продукт по причине не освоенного крупнотоннажного производства
- кинетическую модель абсорбции ЕЕМРА диоксида углерода, являющуюся собственной разработкой авторов
- выбор катализатора  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ . Катализатор коммерчески доступен и лицензия на его производство продается.
- кинетическую модель процесса гидрирование диоксида углерода в метанол
- определено молярное соотношение  $\text{CO}_2/\text{ЕЕМРА}$  до реактора гидрирования 0.328 и 0.0113 после реактора
- определено соотношение сырья и катализатора, а также количество катализатора для гидрирования диоксида углерода в метанол
- определены условия регенерации ЕЕМРА
- регенерация катализатора  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ , принята по аналогам
- абсорбер и реактор гидрирования выполнены в первичной симуляции процесса и должны уточняться
- определена коррозионная активность ЕЕМРА, как очень низкая, но разработчики предполагают перепроверку

- определена термическая и химическая стабильность ЕЕМРА, как очень низкая и не требует перепроверки

- определена возможность гидрирования диоксида углерода в среде ЕЕМРА, без проведения процесса десорбции

- //

- //

- //

## 7. Выводы и рекомендации применительно к коммерциализации процесса

**7.1** Представленные материалы должны быть обработаны процесс-инженерами, так как научные, лабораторные и даже пилотные испытания, как бы хорошо они не были выполнены не могут являться основой для базового инжиниринга и масштабирования процесса.

7.2 Выполнение базового проекта является обязательным условием.

7.3 Определение технико-экономических показателей на основе выполненного базового проекта применительно к стране строительства является обязательным условием.

7.4 Разработчики признают, что ректификация реакционной массы осложнена разделением ЕЕМРА от азеотропа метанола, так как его количества очень значительные. Получены и подтверждены практические результаты модификации процесса с минимальным содержанием воды, которая попадает с дымовыми газами.

7.5 Инвестор, на основании базового проекта имеет полное право провести патентование и лицензирование абсорбции диоксида углерода из дымовых газов и его последующее гидрирование до метанола.

7.6 Использование возможности гидрирования диоксида углерода в среде ЕЕМРА, без проведения процесса десорбции является особым условием для патентования и лицензирования процесса.

Особые условия применительно к разработчику технологии

7.7 //

7.8 //

**Вывод.** Коммерческое использование процесса, а также его масштабирование вполне допустимо и реализуемо при выполнении **п. 7.1.**