

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики
(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»
(наименование)

18.04.01 «Химическая технология»
(код и наименование направления подготовки)

Рационально использование природных и сырьевых ресурсов в химической технологии и
нефтехимии
(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему: Разработка технологии синтеза метанола с использованием в качестве сырьевого компонента диоксида углерода с модернизацией горизонтального реактора

Студент

А.И. Рощенко
(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный
руководитель

к.т.н., доцент, П.П. Капустин
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2020

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1 Теоретический анализ технологического процесса получения метанола.....	7
1.1 Физико-химические основы процессов конверсии природного газа и синтеза метанола	7
1.2 Основные параметры, влияющие на процесс синтеза	9
1.3Промышленный способ получения метанола	
в ООО "ТОМЕТ"	18
1.3.1 Описание рассматриваемого объекта производства.....	18
1.3.2. Технологическая схема производства метанола ООО "ТОМЕТ".....	19
1.3.3Система парообразования синтеза.....	29
1.3.4 Конструкция горизонтального реактора ООО "ТОМЕТ".....	30
1.4 Катализатор синтеза.....	32
1.5 Анализ работы узла синтеза ООО "ТОМЕТ".....	34
Глава 2 Разработка способа усовершенствования контура синтеза метанола.....	36
2.1Основные типы реакторов синтеза метанола и принцип их работы.....	36
2.1.1 Реактор фирмы "Johnson Matthey" (ICI) с охлаждением холодными байпасами.....	38
2.1.2 Реактор фирмы "MethanolCasale" типа "ARC".....	40
2.1.3 Реактор синтеза с охлаждающими трубами фирмы "JohnsonMatthey"	42
2.1.4 Реактор синтеза с радиальным потоком газа и	

выработкой пара фирмы " JohnsonMattey"	43
2.2 Материальный баланс стадии синтеза метанола.....	45
2.3 Описание предлагаемого решения. Ошибка! Залкадка не определена.	
2.4 Материальный баланс стадии синтеза по	
предлагаемому техническому решению.....	50
2.5 Снижение антропогенного воздействия на окружающую	
среду	52
2.6 Патентный поиск.....	52
2.6.1. Патенты на изобретение №2331625, №2331626.	
Способ получения метанола.....	53
2.6.2. Патент на полезную модель RU №44066.	
Реактор синтеза метанола (прототип).....	57
2.7 Патентование предлагаемого технического решения.....	62
Заключение.....	65
Список используемых источников.....	666
Приложение А Патент на изобретение RU2698200.....	71

Введение

Актуальность и научная значимость настоящего исследования.

Метанол является одним из основных продуктов крупнотоннажных химических производств. Его применяют в качестве исходного сырья для значительного количества разнообразных химических соединений – синтетических пластмасс и смол, продуктов фармацевтики, пестицидов, эфиров для нефтехимии и многих других продуктов, кроме того метанол применяется как самостоятельный продукт в качестве топлива, используется в технологиях добычи газа для предотвращения образования гидратов.

В связи с ростом мирового спроса на продукты, вырабатываемые из метанола, возрастает потребность в создании новых или увеличении мощности уже действующих агрегатов метанола. Основным способом увеличения мощности агрегатов является модернизация технологического оборудования путем повышения эффективности использования его мощностей. Кроме того, при модернизации решаются и другие проблемы - снижение эксплуатационных затрат, повышение экологической безопасности.

Контур синтеза метанола - ключевой узел технологического процесса производства метанола, определяющий производительность всего агрегата. По указанной причине модернизация данного узла становится одной из важнейших задач действующих предприятий.

Объект исследования: агрегат метанола ООО "ТОМЕТ" мощностью 450 тыс. тн/год.

Предмет исследования: контур синтеза метанола на агрегате ООО "ТОМЕТ".

Цель исследования: совершенствование технологии синтеза метанола с использованием диоксида углерода в качестве сырьевого компонента с

модернизацией горизонтального реактора на агрегате мощностью 450 тыс. тн/год.

Гипотеза исследования состоит в том, что дозирование дополнительного количества углекислого газа в циркуляционный газ контура синтеза позволит увеличить съём метанола с единицы загруженного катализатора, повысить производительность агрегата и снизить антропогенное воздействие на окружающую среду.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Проанализировать процесс работы контура синтеза метанола, аппаратное оформление стадии синтеза, установить проблемы при работе реактора синтеза, изучить современные методы решения этих проблемы.

2. Оптимизировать работу узла синтеза метанола путем модернизации реактора и добавления углекислого газа для выравнивания процесса.

3. Рассчитать материальный баланс стадии синтеза после модернизации.

Методы исследования: теоретический и практический. Теоретический заключается в проведении анализа имеющейся научной литературы, изучение патентных решений по затрагиваемой проблеме. Практический - проведение расчетов по предлагаемому техническому решению.

Научная новизна исследования заключается в изменении подачи потоков циркуляционного и синтез-газа в реактор синтеза, добавление в поток циркуляционного газа дополнительного количества диоксида углерода для повышения эффективности работы загруженного катализатора.

Практическая значимость исследования представлены практические решения, направленные на увеличение выработки метанола с единицы загруженного катализатора, снижение количества выбросов углекислого газа в окружающую среду.

Личное участие автора в организации и проведении исследования состоит в изучении теоретических основ проблемы исследования, постановке задач и целей исследования, поиск путей достижения поставленных задач путем обобщения результатов проработки научной литературы и патентных документов по данной тематике и внесение предложений по оптимизации работы узла синтеза.

Апробация и внедрение результатов работы велись в течение всего исследования.

Получен патент на изобретение №2698200 "Способ получения метанола".

Вопрос внедрения на рассмотрении у специалистов ООО "ТОМЕТ".

На защиту выносятся:

1. повышение производительности установки,
2. снижение количества выбросов вредных веществ в окружающую среду.

Структура магистерской диссертации. Работа состоит из введения, двух глав, заключения, содержит 20 рисунков, 6 таблиц, список используемых источников (47 источников), одного приложения. Основной текст работы изложен на 70 страницах.

Глава 1 Теоретический анализ технологического процесса получения метанола

1.1 Физико-химические основы процессов конверсии природного газа и синтеза метанола

Основными продуктами для синтеза метанола являются СО (оксид углерода) и Н₂ (водород). Данный синтез-газ получается путем конверсии природного газа. Известны три метода окислительной конверсии метана в синтез-газ:

- паровая конверсия $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$;

$\Delta H = +206$ кДж/моль

- парциальное окисление кислородом $\text{CH}_4 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$;

$\Delta H = - 35,6$ кДж/моль

- углекислотная конверсия $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$;

$\Delta H = +247$ кДж/моль.

Наибольшее распространение получили первый и третий методы. Вторая схема получения синтез-газа требует подачи значительного количества водорода и конвертированный синтез-газ не подходит для производства метанола [1].

Образование метанола протекает по обратимой экзотермической реакции:

$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + 90,73$ кДж

$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + 49,53$ кДж

$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} - 42$ кДж

В результате побочных превращений при синтезе метанола образуются следующие примеси:

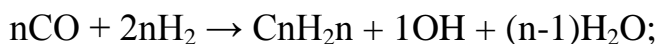
– метан

$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$;

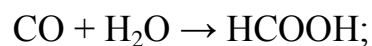
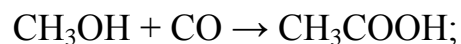
– диметилвый эфир



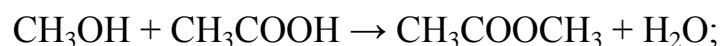
– спирты



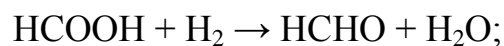
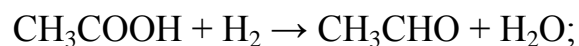
– органические кислоты



– сложные эфиры (реакция этерификации)



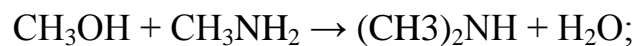
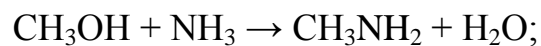
– альдегиды (восстановление органических кислот)



– кетоны (декарбоксилирование органических кислот)



– амины (аммиак может присутствовать в исходном газе или образовываться из азота и водорода)



– насыщенные парафиновые углеводороды (полимеризация на стадии d) (см. рисунок 1).

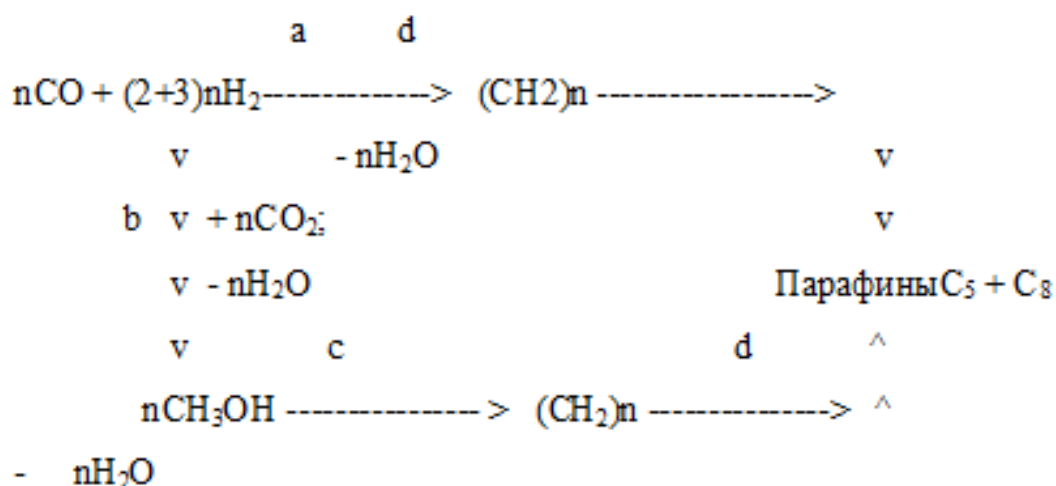


Рисунок 1 - Насыщенные парафиновые углеводороды

Дальнейшие вторичные процессы карбонилирования углеводов, спиртов и аминов, гидроформилирования ненасыщенных соединений, конденсации побочных высших окисоединений приводят к образованию сложной фракции – сивушное (зеленое) масло [16-18].

Катализаторы синтеза метанола (ф. Джонсон Матти, ХальдорТопсё и Clariant), используемые в процессе, позволяют проводить его при низких температурах, ускоряя целевую реакцию образования метанола.

1.2 Основные параметры, влияющие на процесс синтеза

Оптимальные параметры технологического процесса выбираются с целью максимально возможной конверсии сырья, высокой селективностью реакции получения метанола для обеспечения оптимальных капитальных затрат и низкой себестоимости CH_3OH [6-7].

В таблице 1 приведены значения констант равновесия реакции (1) в зависимости от давления и температуры [43].

Таблица 1- Константа равновесия реакции получения метилового спирта при разных давлениях и температурах среды

Давление, МПа	Показатель K_p при температуре, °С		
	$K_p \cdot 10^2$	$K_p \cdot 10^2$	$K_p \cdot 10^2$
	200	300	400
9,8	4,21	3,58	1,38
19,6	6,53	4,97	1,37
29,4	10,80	7,15	2,08
39,2	14,67	9,60	2,69
49,0	19,60	11,98	3,21
58,8	24,35	14,65	3,78
68,6	29,80	17,54	4,29
78,4	36,85	19,35	4,83
88,3	-	22,00	5,45
98,1	-	24,6	6,05

Множество ранних работ было посвящено изучению оптимальных условий для проведения реакции синтеза. Так существует закономерность, приведенная в рисунках 2 и 3, при постоянной температуре и увеличением концентрации СО в газе и повышении давления синтеза производительность по метанолу растет более интенсивно. При увеличении температуры равновесная концентрация метанола падает в 54 и 6 раз. Но при этом концентрация воды увеличивается в 5 и 2 раза. Так с увеличением температуры степень превращения водорода и СО снижается. При этом увеличение давления приводит к обратному эффекту - степень превращения оксида углерода увеличивается.

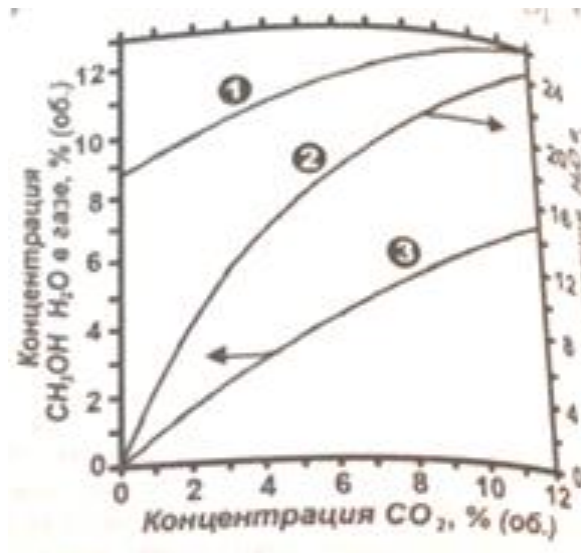


Рисунок 2 - Зависимость равновесной концентрации CH_3OH (1) и H_2O (2,3) от концентрации CO_2 [43]

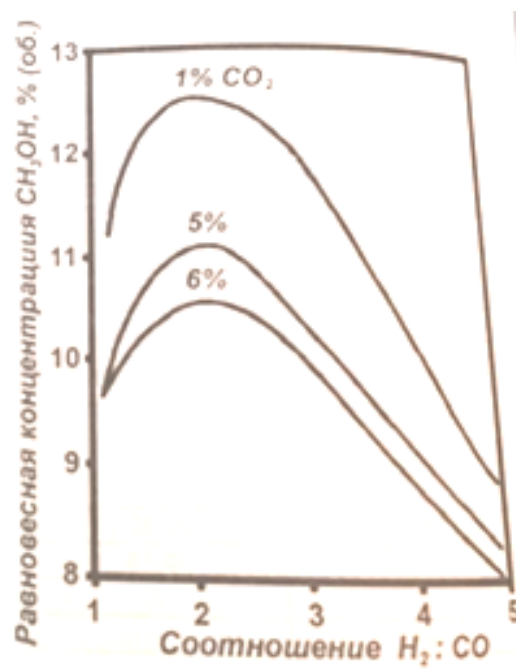
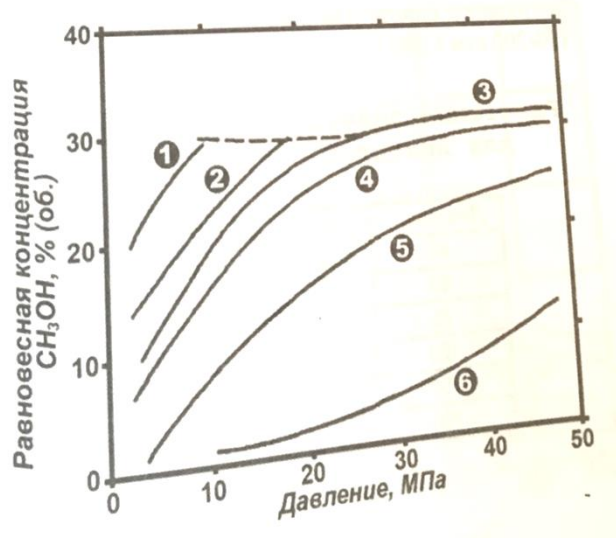


Рисунок 3 - Зависимость равновесной концентрации CH_3OH от соотношения $\text{H}_2 : \text{CO}$ и концентрации CO_2 в газе [43]



1-6 -кривые конденсации метанола при температуре 200, 220, 260, 300, 400 град.С

Рисунок 4 - Зависимость равновесной концентрации CH₃OH от давления и температуры [43]

При анализе действующих установок по производству метанола получен результат, что для производств производительностью до 1200 т/сутки оптимальное давление составляет 73,5 - 87,5 кгс/см², для производительности выше указанной - 105 кгс/см².

Кроме того, замечено, что высокая степень превращения в метанол до 99 % достигается при давлении 52,5-105 кгс/см² при высоком отношении СО к СО₂ в качестве сырья для синтеза.

В процессе подготовки диссертации были подробно изучены работы ведущих научных институтов РФ, таких как АО "ГИАП" и "Химтехнология". В своих работах они подробно привели математические описания процесса синтеза.

Так в работе [40] смоделирована стадия синтеза метанола, приводится алгоритм и программа расчета материального баланса, в работе [41] показано использование термодинамического метода для расчета наиболее экономически эффективных технологических процессов выработки метанола.

Большой объем работ посвящен изучению теплового эффекта реакции (1) получения метанола. Зависимость теплового эффекта от давления и температуры приведена в таблице 2.

Таблица 2 - Зависимость теплового эффекта реакции от температуры и давления в расчете на полное превращение СО и водорода в метанол

Абсолютное давление		Температура, °С					
атм.	бар	275	300	325	350	375	400
1	1,0	23,175	23,230	23,270	23,295	23,300	23,290
25	25,3	23,460	23,500	23,490	23,445	23,385	23,350
50	50,7	24,010	23,900	23,775	33,670	23,625	23,555
75	76,0	24,510	24,320	24,235	23,995	23,895	23,765
100	101,3	25,055	24,780	24,600	24,305	24,180	23,995
150	152,0	26,685	25,955	25,465	25,090	24,735	24,445
200	202,6	27,370	26,700	26,290	25,735	25,260	24,870
300	303,9	27,900	27,535	27,280	27,035	-	-
400	405,3	28,090	27,770	27,630	27,525	-	-
500	506,6	28,205	27,920	27,780	27,715	-	-

Таким образом, основными показателями, влияющими на синтез метанола можно выделить следующие:

- снижение равновесного выхода метанола с увеличением температуры.

Повышение температуры нежелательно для процесса синтеза метанола в связи с ее экзотермичностью, так как приводит к смещению равновесия целевой реакции и вызывает рост скорости нежелательных реакций, снижая селективность процесса. Выработка метанола увеличивается на 3 процента при росте температуры катализатора на 1 град. С. В данном случае равновесие реакции не достигается и процесс протекает в слое катализатора.

При равновесии выработка метанола снижается с повышением температуры потока.

При проведении технологического процесса необходимо держать температуру не ниже 210 град. С (при температуре ниже есть риск образования

парафинов, блокирующих ячейки катализатора, снижая его активность) и не допускать ее чрезмерный рост.

Активность катализатора синтеза падает при высокой температуре по причине его спекания. Необходимо проводить процесс при максимально возможно низкой температуре, чтобы была обеспечена стабильность процесса и эффективность.

Температура в слое катализатора так же ограничена (не более 290°).

-рост степени превращения CO и CO₂, а также выход метанола при увеличении давления процесса.

Зависимость выхода целевого продукта от давления прямо пропорциональна и равна 1:1. Например при росте давления на 5% выработка увеличится на 5%.

При росте давления селективность процесса увеличивается, так как равновесие реакции смещается в сторону образования целевого продукта - метанола. Минус проведения процесса при высоком давлении - высокие затраты энергии на сжатие синтез-газа, а также на изготовление и эксплуатацию оборудования.

От давления процесса, соотношения H₂:CO в циркуляционном газе и активности катализатора зависит объемная скорость процесса. После загрузки катализатора, когда его активность максимальна, соотношение и объемную скорость повышают. Повышение объемных скоростей приводит к лучшему отводу тепла реакции от загруженного катализатора, повышает скорость целевой реакции, растет выработка целевого продукта, но при этом растут энергозатраты на циркуляцию газовой смеси [19].

-при увеличении соотношения H₂ к CO в газе увеличивается степень конверсии CO и CO₂. При увеличении CO увеличивается выход CH₃OH. Так выход увеличивается на 3 % при увеличении концентрации оксидов углерода на 10%.

Зависимость похожа на зависимость выхода продукта от скорости циркуляции потока через реактор.

Производительность агрегата метанола растет при повышении соотношения водород:углекислый газ в газе циркуляции от двух до четырех с половиной, но при этом увеличение соотношения $H_2:CO$ с 4-5 до 10-12 приводит к снижению объемной скорости, выработка метанола падает.

Имеются также положительные стороны при работе с повышенным соотношением: режим технологического процесса стабилен; рост селективности процесса получения метанола и снижение карбонильной коррозии оборудования; срок службы катализатора значительно увеличивается.

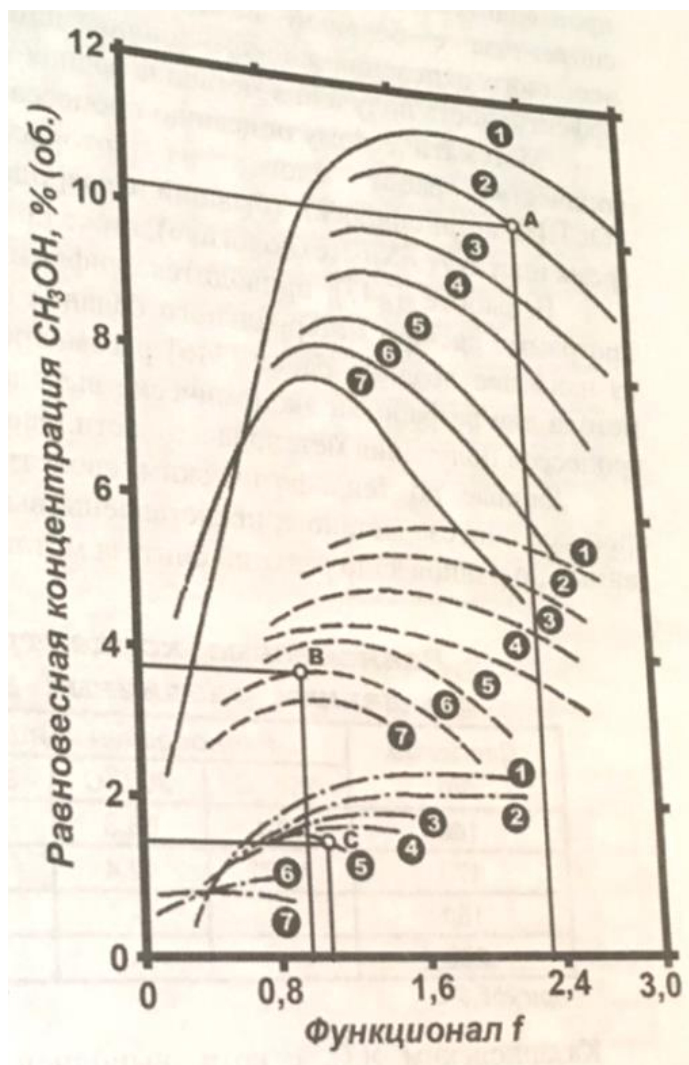
-увеличение количества CO_2 в синтез-газ не приводит к значительному росту выхода метанола.

Стоит отметить, что для недопущения скопления инертных газов в цикле синтеза предусмотрена их отдувка. Инертные газы снижают эффективность сжатия синтез-газа на компрессоре и, следовательно, отрицательно влияют на выход целевого продукта.

Кроме того, отдувка требуется для получения необходимого состава газа путем замены части избыточного H_2 на свежий синтез-газ с новой порцией CO для поддержания производительности метанола на заданном уровне [20].

Важным параметром при анализе работы контура синтеза является такой показатель, как факториал f (равен соотношению $(H_2-CO)/(CO+CO_2)$). Для процесса синтеза идеальным значением факториала является $f=2$ (в соответствии со стехиометрией).

При значении $f=2,01 - 2,15$ работа контура синтеза считается наиболее экономичной, а именно расход энергии, затрачиваемой компрессором на сжатие синтез-газа от давления конверсии до давления синтеза, минимален. При высоком содержании H_2 f выше 2, значение f ниже 2 означает, что в синтез-газе много углерода. На рисунке 5 представлена зависимость равновесной концентрации метанола от величины f (функционал) при различных концентрациях CO_2 .



линии 1-7 соответствуют концентрации CO₂
(2,4,6,8,10,12 и 14% соответственно)

Рисунок 5 -Зависимость равновесной концентрации метанола от величины *f* (функционал) при различных концентрациях CO₂[43]

Эффективность процесса синтеза определяется:

- температурой и давлением смеси газов, идущих на синтез,
- отношение CO:CO₂,
- количество инертных составляющих в синтез-газе,
- скорость конверсии,
- температура слоя катализатора.

Для длительной эксплуатации катализатора важно в начале пробега работать при максимально низкой температуре. При работе с повышенными

температурами растет скорость процесса, что приводит к сложностям для достижения равновесия. При работе на катализаторах в конце его пробега температуру реакции следуют держать выше на несколько градусов для увеличения скорости процесса, приводящую к небольшому росту производительности.

При свежем катализаторе рост производительности достигается при повышении температуры всего на 3 град, но это кратковременный эффект, так как при достижении равновесия такие температуры приведут к ее снижению[21].Срок службы катализатора ограничен, его активность при эксплуатации постепенно теряется и при достижении такого значения, когда не обеспечивается расчетная производительность по целевому продукту, требуется замена. Без замены катализатор также работает, только выработка метанола снижается, что экономически неэффективно.

Эксплуатация агрегатов показала, что замену катализатора необходимо производить в период между 2 и 7 годами работы. В отделении синтеза имеется запасная мощность при условиях необходимости работы без замены катализатора. Мощность создается проведением следующих мероприятий:

- снижение давления ниже $P_{расч}$,
- скорость циркуляции ниже $v_{расч}$,
- снижение скорости продувок через блок синтеза,
- регулирование температурой катализатора для достижения требуемой выработки.

По рекомендациям производителей катализаторов температура синтеза не должна быть ниже 210 град С, температура на выходе из реактора не выше 260 град С. Температура на выходе выше 260 град. С приведет к интенсификации старения катализатора. Температура в слое должна быть не выше 290 град.С.

Данные условия достигаются путем снижения давления синтеза. Это так же приводит к снижению скорости циркуляции.

При работе с высокой температурой в реакторе образуется небольшое количество дополнительного метана. Данная реакция является экзотермической, что приводит к повышению температуры в некоторых зонах реактора. Температура в реакторе ограничена 330 град. С, т.к. дальнейшее ее повышение может привести к разрушению встроенных котлов – утилизаторов. Для предотвращения образования метана при проведении процесса строго контролируют содержание воды в метаноле, входящим из реактора. Повышенные значения воды показывают, что в реакторе идет нежелательный процесс образования метана и требуется корректировка температурных режимов процесса. Повышение температуры в зоне реакции также контролируется со стороны ЦПУ, повышение выше 320 град С сигнализируется.

1.3 Промышленный способ получения метанола в ООО "ТОМЕТ"

1.3.1 Описание рассматриваемого объекта производства

Производство метанола ООО "ТОМЕТ" располагается на производственной площадке ПАО "Тольяттиазот" г. Тольятти по адресу: Поволжское шоссе, 32.

В ООО "ТОМЕТ" в настоящее время работают два агрегата по производству метанола проектной мощностью 450 тыс. тонн в год и 550 тыс. тонн в год по продукту. Проект выполнен ф. "MethanolCasaleS.A.".

Метод получения CH_3OH - синтез на основе водорода и окиси углерода.

Основные стадии технологического процесса производства метанола:

- двухступенчатая очистка природного газа от серы: гидрирование сернистых соединений, с дальнейшей хемосорбцией сероводорода поглотителем на основе цинка;
- пароуглекислотная конверсия метана на никельсодержащем катализаторе в трубчатой печи;

- синтез метанола в горизонтальном реакторе синтеза на медном катализаторе;

- ректификация метанола-сырца в двух последовательных ректификационных колоннах с получением метанола-ректификата.

В качестве сырья используется природный газ, поступающий по договору поставки от газовой компании и углекислый газ, поступающий с аммиачных производств ПАО "Тольяттиазот", где он является отходом производства.

Производство состоит из следующих отделений:

- блок конверсии CH_4 (1700)
- блок компрессии (1500)
- блок синтеза метанола (1100/1200)
- блок дистилляции метанола (1300)
- водооборотный цикл (1800)
- блок коррекционной обработки воды (1900)
- подготовка питательной воды (блок 211,212)
- компрессия воздуха КИП (2000).

Контроль и управление осуществляется из ЦПУ.

1.3.2 Технологическая схема производства метанола ООО "ТОМЕТ"

Природный газ из коллектора газа смешивается с рециркуляционным газом, обогащенным водородом, с углекислым газом из сети предприятия поступает в змеевик риформинга, где подогревается до 380-420°C. Затем газовый поток поступает на очистку от соединений серы в реактор с Ni-Mo катализатором и поглотителем из ZnO. Газ, освобожденный от серы, смешивается с H_2O (пар) и CO_2 , подогревается в смесителе нагревателя змеевика, расположенном в зоне конвекции парового риформера. Затем газ направляется в вертикальные реакционные трубы парового риформера, заполненные катализатором. В реакционных трубах на никельсодержащем катализаторе происходит реакция паровоздушной конверсии природного газа с образованием

конвертированного газа. В конвекционной секции риформера расположены змеевики для нагревания реагентов, получения пара, перегрева пара, для нагрева питательной воды котлов и топлива природного газа. Топливные газы удаляются из конвекционной зоны вентилятором. Тепло газа, выходящего из риформера, используется для получения пара высокого давления в котле высокого давления. Дальнейшая регенерация тепла осуществляется в подогревателе деминерализованной воды. Окончательное охлаждение производится воздушно/водяными холодильниками.

Контур синтеза спроектирован для работы при низком давлении.

Свежий синтез-газ после стадии риформинга с температурой 60 - 80°C и давлением 9,66 - 10,24 МПа (96,6-102,4 кг/см²) после нагнетания циркуляционной ступени компрессора синтез-газа J-1101 поступает на стадию синтеза метанола [35].

Рецикловый синтез-газ с температурой 30 - 50°C и давлением 9,66 - 9,9 МПа (96,6 - 99,0 кгс/см²) из сепаратора V-1201 попадает на всас циркуляционной ступени компрессора J-1101 и смешивается со свежим синтез-газом.

После компрессора газовая смесь проходит теплообменник E-1101 (межтрубное пространство), где нагревается до температуры 120 - 257°C встречным потоком реакционного синтез-газа, поступающего из реактора синтеза R-1101.

Имеется сигнализация по минимальному расходу синтез-газа (не менее 150000 кг/час) от компрессора J-1101.

После теплообменника E-1101 синтез-газ попадает в теплообменник E-1103 (трубное пространство), где обогревается теплом реакционных газов, выходящих из 3-ей полки катализатора.

На входе в R-1101 температура синтез-газа регулируется путем подачи части потока исходного синтез-газа через байпасный клапан TV-1101 с регулятором ТИС-1101, минуя встроенный в колонну синтеза подогреватель E-1103.

Температура синтез-газа на входе в реактор синтеза метанола R-1101

составляет 210 - 240°C, давление 6 - 10,3 МПа (60,0 - 103,0 кгс/см²).

Имеется сигнализация по минимальной температуре - не менее 190°C и максимальной температуре - не более 250°C.

Сигнализация по максимальному давлению на входе в реактор - не более 10,5 МПа (105 кгс/см²).

При пуске реактора синтеза R-1101 втрубное пространство пускового теплообменника E-1102 подается синтез-газ, а в межтрубное пространство - пар среднего давления. Подача осуществляется клапаном TV-1124, регулируется температура на входе в реактор TIS-1124 или температура газа на выходе из E-1102. Уровень конденсата в межтрубном пространстве теплообменника E-1102 поддерживается клапаном LV-1109 с регулятором LIC-1109. Конденсат среднего давления выдается в коллектор конденсата.

После подогрева в E-1103 синтез-газ попадает в кольцевой зазор между 1-ой катализаторной корзиной и корпусом реактора. Через перфорацию 1-ой полки катализаторной корзины газ проходит через слой катализатора.

Имеются датчики температуры, которые контролируют температурный режим 1-ой полки колонны синтеза:

- TISXH- 1104, 1113, 1114, - температура газа на выходе из полки, при температуре более 300°C производится блокировка 1-4, температура не более 290°C сигнализируется;

- TI-1103 A/B - температура газа на входе в полку, температура не более 250°C сигнализируется.

После 1-ой полки синтез-газ проходит межтрубное пространство встроенного котла-утилизатора E-1104, в котором происходит его охлаждение. В трубное пространство котла подается конденсат из паросборника V-1101 A с помощью насоса P-1101 A/B.

Клапан PV-1101 осуществляет регулировку температуры синтез-газа на выходе из котла- утилизатора E-1104.

Синтез-газ после котла-утилизатора E-1104 поступает в кольцевой зазор 2-ой полки катализатора и корпуса реактора синтеза. Через перфорацию

2-ой полки катализаторной корзины газ проходит через слой катализатора.

Имеются датчики температуры, которые контролируют температурный режим 2-ой полки колонны синтеза:

- TISXH- 1106, 1116, 1117 - температура газа на выходе, температура не более 290°C сигнализируется, температура не более 300°C - производится блокировка 1-4;

- TI-1105 A/B- температура газа на входе, температура не более 260°C сигнализируется.

После 2-ой полки синтез-газ проходит межтрубное пространство встроенного котла-утилизатора E-1105, в котором происходит его охлаждение. В трубное пространство котла подается конденсат из паросборника V-1101 В с помощью насоса P-1104 A/B.

Клапан PV-1102 осуществляет регулировку температуры синтез-газа на выходе из котла- утилизатора E-1105.

Синтез-газ после котла-утилизатора E-1104 поступает в кольцевой зазор 3-ей полки катализатора и корпуса реактора синтеза. Через перфорацию 3-ей полки катализаторной корзины газ проходит через слой катализатора.

Имеются датчики температуры, которые контролируют температурный режим 3-ей полки колонны синтеза:

- TISXH- 1108, 1117, 1118 - температура газа на выходе, температура не более 290°C сигнализируется, температура не более 300°C - производится блокировка 1-4;

- TI-1107 A/B- температура газа на входе, температура не более 260°C сигнализируется.

После 3-ей полки синтез-газ проходит межтрубное пространство теплообменника E-1103, в котором происходит его охлаждение. В трубное пространство подается исходный газ.

Клапан TV-1121 осуществляет регулировку температуры газа на выходе из E-1103 (на входе в 4-ю полку).

Имеются датчики температуры, которые контролируют температурный

режим 4-ой полки колонны синтеза:

- TISXH- 1119, 1120, 1122 - температура газа на выходе, температура не более 290°C сигнализируется, температура более 300°C - происходит блокировка 1-4;

- TI-1121 A/B- температура газа на входе, температура не более 260°C сигнализируется.

После реактора синтеза имеется автоматический анализатор АТ-1101С для измерения концентраций веществ в выходящем потоке (измерения в %об.):

CO₂ - 1,5 ÷ 3,9 ;

CO - 0,4 ÷ 1,6;

CH₄ - 18,7 ÷ 27,3;

CH₃OH - 5,9 ÷ 6,2;

N₂+Ar - 1,8 ÷ 2,5;

H₂ - 61,2 ÷ 66,2;

H₂O - 1,9 ÷ 2,0. [35]

После реактора синтеза с давлением не более 9,9 МПа (99,0 кгс/см²) и температурой 210 - 240°C синтез-газ проходит трубное пространство теплообменника Е-1101, где охлаждается за счет исходного газа в межтрубном пространстве.

Затем охлажденный синтез-газ с температурой 120 - 240°C и давлением 9,84 - 9,9 МПа (98,84 - 99,0 кгс/см²) проходит воздушный холодильник А-1201. Температура газа после холодильника 60 - 90°C. Регулятор ТИСАНЛ-1201 путем воздействия на приводы вентиляторов воздушного холодильника осуществляет регулирование температуры газа на выходе из А-1201. Максимальная температура (не более 100°C) и минимальная температура (не менее 50°C) сигнализируется на ЦПУ.

После воздушного холодильника А-1201 газ попадает на дальнейшее охлаждение в холодильник Е-1201 (трубное пространство), где охлаждается за счет оборотной воды, идущей по межтрубному пространству. Температура

на выходе 30-50°C, давление 9,66– 9,9 МПа (96,6 - 99,0 кгс/см²).

Далее газ поступает в сепаратор продувок V-1201 для отделения метанола-сырца.

После V-1201 метанол-сырец через механические фильтры Y— 1201 A/B попадает в сепаратор метанола-сырца V-1202.

Имеется сигнализация по минимальному (не менее 45%) и максимальному (не более 73%) уровням в сепараторе V-1201.

При достижении уровня не менее 27% по датчику LSL—1205 происходит блокировка 1-23. При достижении уровня не более 90% по датчику LSH-1203 останавливается компрессор J-1101 по блокировке 1-13.

После сепаратора V-1201 установлены предохранительные клапаны ППК PSV-1203 A/B с давлением срабатывания 12,0 МПа (120,0 кгс/см²), со сбросом на факел.

Отделившаяся газовая часть в сепараторе V-1201 с температурой 30 - 50°C и давлением 9,66 - 9,9 МПа (96,6 - 99,0 кгс/см²) направляется на всас циркуляционной ступени компрессора J-1101.

Продувочный газ из сепаратора V-1201 идет в печь риформинга для добавления в топливную смесь или сбрасывается на факел.

После сепаратора V-1201 имеются:

- диафрагма для продувочного газа - измерение общего расхода FT-1203 от блока синтеза;
- регулятор общего расхода продувочного газа от блока синтеза метанола FIC-1203 с клапаном FV-1203;
- температурный датчик TIAH-1205, значение по максимуму не более 55°C сигнализируется на ЦПУ;
- анализатор состава продувочного газа в % (об.) AT-1101 D;
- предохранительный клапан ППК PSV-1201 - давление срабатывания 12,0 МПа (120, 0 кгс/см²), сброс - на факел;
- клапан HV-1202 дистанционный для сброса газа на факел.

Продувочный газ с температурой 30 - 50°C и давлением 0,7 - 4,0 МПа

(7,0 кгс/см²- 40,0 кгс/см²) от клапана FV-1203 с направляется в печь риформинга в топочную камеру [9-11].

После сепаратора V-1201 метанол-сырец поступает в сепаратор V-1202. Температура после V-1201 составляет 30 - 50°C, давление не более 0,3 МПа (3,0 кгс/см²). В сепараторе V-1202 происходит удаление легкой газовой фракции из жидкого метанола-сырца путем орошения на насадке из колец Рашинга кубовой водой колонны ректификации V-1304 или деминерализованной водой.

Диафрагма FI-1201 и регулирующий клапан FV-1201 (с регулятором FIC-1201) отвечают за расход кубовой или деминерализованной воды на орошение насадки V-1202.

Парогазовая смесь, оставшаяся после сепаратора V-1202, с температурой 30 - 50°C и давлением 0,3 МПа (3,0 кгс/см²) через отсекающий XV-1201 поступает в печь риформинга в коллектор топливной смеси на потолочные горелки. Избыток смеси через клапан PV-1206 с регулятором давления в сепараторе V-1202 PISANL-1206 сбрасывается на факел.

Имеется сигнализация по минимальному (не менее 0,1 МПа/ 1,0 кгс/см²) и максимальному (не более 0,5 МПа/ 5,0 кгс/см²) давлению в сепараторе V-1202.

После сепаратора V-1202 из метанола-сырца в фильтре Y-1202 удаляются механические примеси. Затем он поступает в емкость метанола - сырца V-1314, давление не более 0,3 МПа (3,0 кгс/см²), температура 30 - 50°C.

После емкости метанола - сырца V-1314 поток направляется на дистилляцию. Метанол качества А получается в двух колоннах дистилляции. Неочищенный метанол после сепарации поступает в верхнюю часть первой колонны, где за счет экстрактивной дистилляции, легкая фракция отделяется от тяжелой. Синтез-газ, проходящий через кипятильник, обеспечивает требуемую температуру дистилляции. Тяжелая фракция (с

водоциркуляции) из нижней части колонны добавляется к сырому метанолу, для поддержания баланса по воде.

Легкая фракция, выходящая сверху из колонны проходит воздушный холодильник - конденсатор метанола, где охлаждается с конденсацией паров. Проходя вторую дистилляционную колонну, метанол -ректификат выводится как боковую фракцию, а вода со следами метанола- как кубовый остаток. Легкая фракция выводится через верх колонны, конденсируется проходя воздушный холодильник-конденсатор и в качестве флегмы возвращается в колонну. Метанол-ректификат, как уже отмечалось, выводится из средней части колонны, как боковая фракция, и направляется в промежуточный резервуар, предварительно охладившись в водяном холодильнике.

Основные нормы метанола качества А представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Нормы показателей качества метанола марки А [9]

Наименование показателя	Марка А
Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость без нерастворимых примесей
Плотность при 20 °С, г/см	0,791-0,792
Температурные пределы:	
предел кипения, °С	64,0-65,5
99% продукта перегоняется в пределах, °С, не более	0,8
Массовая доля воды, %, не более	0,05
Масс. доля свободных кислот в пересчете на муравьиную кислоту, %, не более	0,0015

Продолжение таблицы 3

Массовая доля альдегидов и кетонов в пересчете на ацетон, %, не более	0,003
Массовая доля летучих соединений железа в пересчете на железо, %, не более	0,00001
Испытание с перманганатом калия, мин, не менее	60
Массовая доля аммиака и аминсоединений в пересчете на аммиак, %, не более	0,00001
Массовая доля хлора, %, не более	0,0001
Массовая доля серы, %, не более	0,0001
Массовая доля нелетучего остатка после испарения, %, не более	0,001
Удельная электрическая проводимость, См/м, не более	3·10
Массовая доля этилового спирта, %, не более	0,01
Цветность по платино-кобальтовой шкале, единицы Хазена, не более	5

Описанная технологическая схема производства метанола на ООО "ТОМЕТ" проиллюстрирована на рисунке 6 [35].

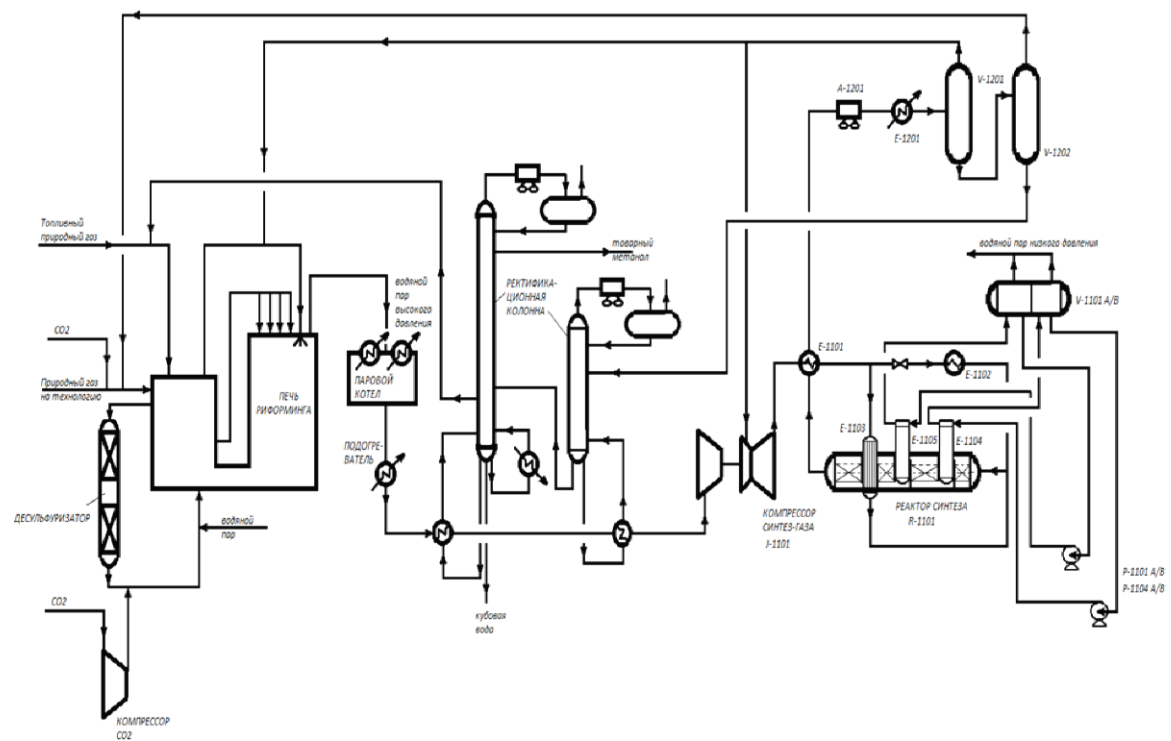


Рисунок 6 - Технологическая схема производства метанола ООО "ТОМЕТ"

1.3.3 Система парообразования синтеза.

Через клапаны LV-1101/1102 от промежуточного отбора питательного насоса P-170 А/В деминерализованная вода подается в паросборники V-1101 А/В. Уровень в паросборниках регулируется с помощью LICAL-1101/1102.

Имеется сигнализация по максимальному уровню - не более 74% (LAN-1104/1106) и минимальному уровню - не менее 28%.

Блокировка 1-4 срабатывает при уровне менее 17% (LSL-1103/1105).

После паросборников V-1101 А/В деминерализованная вода поступает на всас питательного насоса P-1101 А/В и P-1104 А/В.

Давление в паросборниках V-1101 А/В 0,55 - 1,95 МПа (5,5 - 19,5 кгс/см²). Имеется сигнализация по максимальному давлению в паросборниках - не более 2,2 МПа (22,0 кгс/см²).

Условия кипения конденсата в трубном пространстве котла-утилизатора E-1104 определяют температуру синтез-газа на входе во 2-ю корзину реактора синтеза. Они регулируются клапаном на линии выдачи пара PV-11Q1 с регулятором PIC-1101, изменяющим давление в паросборнике V-1101 А. Регулятор температуры газа на входе во 2-ю корзину реактора PIC-1105 задает рабочее давление.

Условия кипения конденсата в трубном пространстве котла-утилизатора E-1105 определяют температуру синтез-газа на входе в 3-ю корзину реактора синтеза. Клапан PV-1102 с регулятором PIC-1102 на линии выдачи пара из паросборника V-1101 задает условия кипения путем изменения давления в паросборнике V-1101 В. Регулятор температуры газа на входе в 3-ю корзину реактора PIC-1107 определяет требуемое рабочее давление.

Давление в паросборниках V—1101 А/В повышают для поддержания более высоких температур по реактору синтеза из-за постепенного снижения активности катализатора.

Имеются предохранительные клапаны PSV-1101 А/В и PSV-1102 А/В на паросборниках V-1101 А/В, защищающие от превышения давления.

Давление открытия 2,4 МПа (24,0 кгс/см²), сброс в атмосферу.

Пар низкого давления из паросборников V-1101 А/В выдается в линию, где установлен пароохладитель TV-1123. Осуществляется впрыск деминерализованной воды от насоса Р-1704 А/В в пароохладитель.

После TV-1123 пар низкого давления через диафрагму FT-1101 с давлением 0,35 - 0,45 МПа (3,5 - 4,5 кгс/см²) и температурой 150 - 180°С выдается в общий коллектор производства [35].

1.3.4 Конструкция горизонтального реактора ООО "ТОМЕТ"

Реактор синтеза ООО "ТОМЕТ" (см. рисунок 7) представляет собой сварной аппарат горизонтального типа, выполненный из малоуглеродистой стали SA-387.11.C12 размерами 23,900 м X 2,800 м. Расчетное рабочее давление - 10,28 МПа.

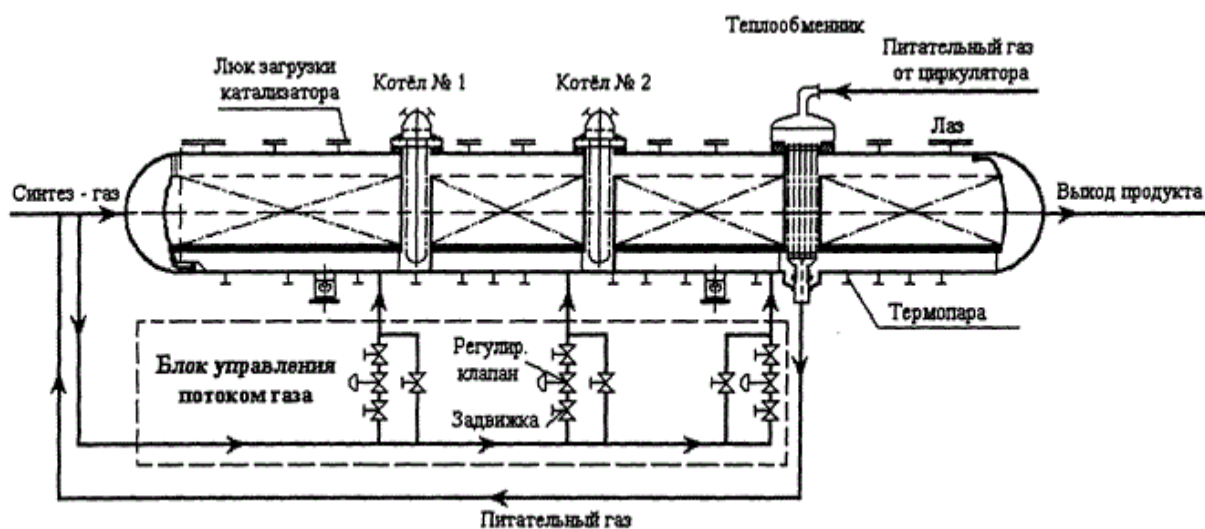


Рисунок 7 - Горизонтальный реактор [31]

В конструкции аппарата предусмотрены корзины с загруженным катализатором, между корзинами расположены встроенные котлы (№1 и №2) и теплообменник. В основании корзины установлена решетка из проволоочной сетки для предотвращения выпадения катализатора в нижнюю часть аппарата. Решетка укладывается на дно каждой корзины, независима.

Применяемая конструкция удобна в эксплуатации, при проведении ремонтных или профилактических работ благодаря легкости разбора указанных решеток.

Принцип работы следующий: свежий газ поступает в реактор через входной штуцер, достигает верха первой полки и пересекает его в направлении вниз. Затем прореагировавший газ поступает в межтрубное пространство котла №1 снизу вверх, где за счет пара в трубах котла охлаждается и направляется во вторую катализаторную корзину. Таким образом поток проходит все последующие полки, повторяя схему, описанную выше. Охлаждение прореагировавшего газа между последующими корзинами осуществляется в котле-утилизаторе №2 водяным паром и теплообменнике питательным газом от циркулятора. После прохождения всех полок, газ через выходной штуцер, расположенный на противоположном конце колонны, направляется на охлаждение [43].

Управление потоком конвертированного газа осуществляется дистанционно. Для этого по секциям с катализатором предусмотрено устройство, состоящее из клапанов и датчиков температуры, установленных в первых 3-х секциях аппарата.

При достижении максимальной температуры конвертированного газа, выходящего из низа корзин, открывается клапан на допустимую пропускную способность. Данное устройство нормализует работу контактного аппарата по температурному профилю, не допуская спекания катализатора и снижает скорость протекания побочных нежелательных реакций [31].

Важными достоинствами горизонтального реактора являются:

- корзины для катализатора имеют простую конструкцию, без сложных внутренних устройств;
- полностью съемные встроенные кожухотрубчатые теплообменники имеют стандартную конструкцию, хорошо известную в химической промышленности;

- по сравнению с реакторами вертикального типа упрощен доступ для обслуживания аппарата, ввиду сравнительно небольшой высоты от уровня земли;
- по сравнению с аксиальным потоком газа через слой катализатора в данном реакторе поперечный поток газа и меньший перепад давления;
- значительно упрощена схема подключения паросборников и трубопроводов пара ввиду удачной компоновки оборудования, представленной на рисунке 8.

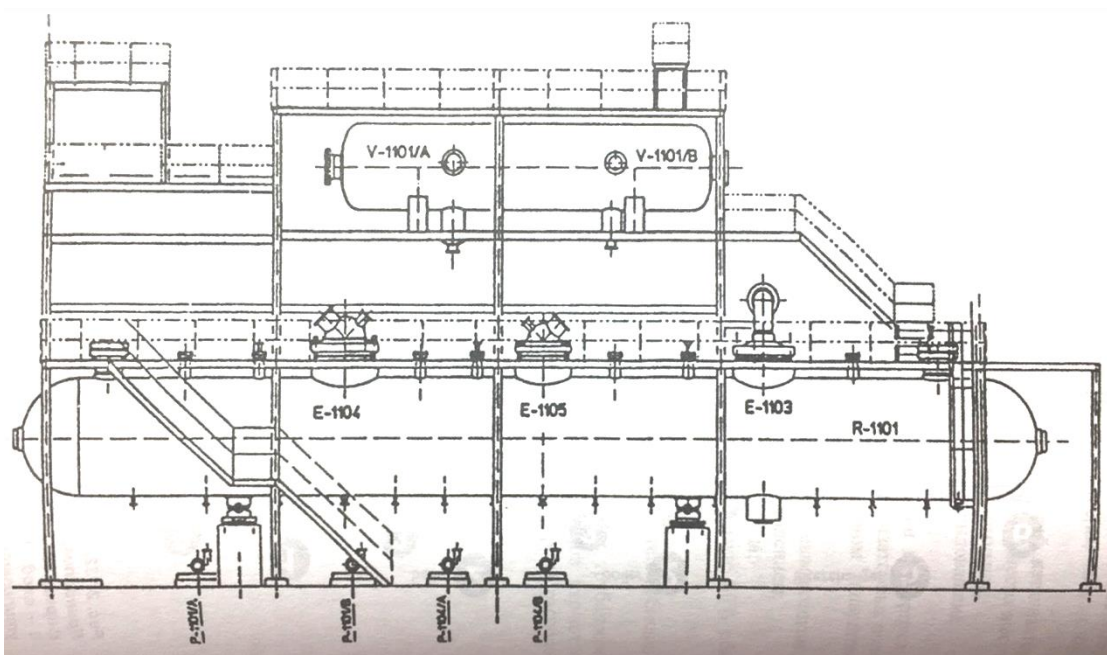


Рисунок 8 - Размещение котла утилизатора и реактора синтеза на ООО "ТОМЕТ".

1.4 Катализатор синтеза

В реакторе синтеза метанола загружен катализатор фирмы JohnsonMatteyCatalysts марки KATALCO-51-9. Основа катализатора - оксид алюминия. В состав входит оксидный медьсодержащий компонент с контролируемым содержанием долей магния и оксида цинка. Форма катализатора - таблетки, размер 5,1x5,3 мм, объемная плотность 1,19-1,3 кг/л.

Загрузка катализатора по корзинам следующая, м³:

I - 29,8;

II - 21,6;

III - 23,8;

IV - 23,8 [43].

Данный катализатор является катализатором шестого поколения фирмы. Гарантированный срок службы катализатора 4-6 лет (имеется опыт эксплуатации катализатора с сохранением требуемой производительности установки до 10 лет).

Основным показателем работы катализатора является его активность.

Данный показатель зависит от следующих факторов:

- стабильность температурного режима (исключение перегрева),
- наличие каталитических ядов,
- высокие нагрузки на гранулы катализатора, снижающие его прочность.

Ведущие производители катализаторов имеют свои методики расчетов прогнозируемой активности катализаторов.

На рисунке 9 представлена зависимость активности катализатора синтеза от времени эксплуатации [40].

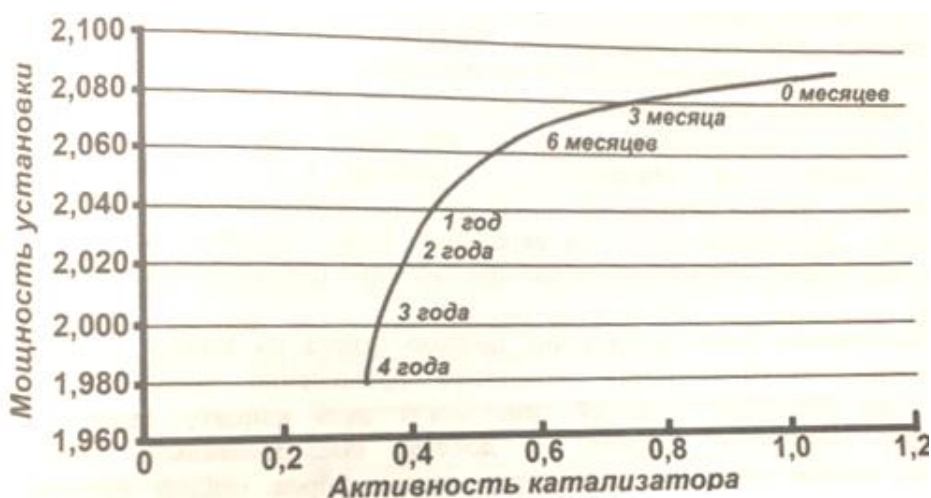


Рисунок 9 - Зависимость активности катализатора от пробега.

1.5 Анализ работы узла синтеза ООО "ТОМЕТ"

С целью оценки работы контура синтеза были изучены справочные и патентные материалы по работе реакторов синтеза и проанализирован такой показатель, как выработка метанола на 1 м^3 загруженного катализатора.

Так в патенте SU 1442514 "Способ получения метанола" [32] выработка метанола составляет $1,3-1,63 \text{ тн/м}^3$ катализатора.

Патент RU№2181117 "Способ получения метанола" [27] приводит следующую выработку - $0,52-1,09 \text{ тн/м}^3$ катализатора.

Выработка метанола по процессу ООО "ТОМЕТ" составляет:

450 тыстн в год - проектная производительность агрегата,

или $56,25 \text{ тн /час}$ (время работы агрегата в году - 8000 ч.).

Количество загруженного катализатора - 99 м^3 .

$56,25/99=0,57 \text{ тн метанола/ } 1 \text{ м}^3 \text{ катализатора}$.

Сравнивая результаты, можно сделать вывод, что выработка метанола для реактора синтеза недостаточна.

Были произведены лабораторные исследования состава газа по пути его прохождения через катализаторные корзины реактора №3 и 4. Результат анализа показал, что состав газа после третьей и четвертой секций идентичен, т.е. при прохождении синтез-газа через секции горизонтального реактора уже в первых трёх устанавливается кинетическое равновесие. Это означает, что четвёртая катализаторная корзина практически не влияет на производительность метанольного агрегата. Соответственно, катализатор в четвертой корзине не работает.

Состав газа после третьей корзины по результатам анализа в % (мол.):

CO_2 - 2,0

CO - 0,8

CH_4 - 22,9

CH_3OH - 6,0

N_2+Ar - 1,9

H_2 - 64,5

H_2O - 1,9

Технической задачей магистерской работы является усовершенствование технологической схемы получения метанола, направленное на повышение производительности агрегата метанола в расчёте на единицу объёма загруженного катализатора при сохранении на высоком уровне других характеристик производственного процесса.

Выводы по 1 главе

В первой главе проведен теоретический анализ технологического процесса получения метанола в ООО "ТОМЕТ". Приведены основные показатели, влияющие на процесс синтеза.

Установлено, что существующая схема работы оборудования синтеза метанола нуждается в доработке. Съём метанола с единицы загруженного катализатора занижен по причине достижения равновесия процесса в третьей корзине реактора. По указанной причине можно сделать вывод, что реактор синтеза работает недостаточно эффективно, есть возможность повысить выработку целевого продукта.

Глава 2 Разработка способа усовершенствования контура синтеза метанола

2.1 Основные типы реакторов синтеза метанола и принцип их работы

Проблеме разработки и повышения эффективности процесса получения метанола уделяется много внимания со стороны ведущих отечественных и зарубежных компаний, такие как "ICI Katalco", "HaldorTopsoe A/S", "UhdeGmbH", "MethanolCasale", "LurgiOel. Gas.Chemie", "Химтехнология" и др. Ниже рассмотрим основные типы эксплуатируемых в настоящее время реакторов синтеза, разработанные данными компаниями и принцип их работы.

Представленные реакторы эксплуатируются при низком давлении, по технологическим параметрам наиболее близки к модернизируемому.

Реакторы синтеза метанола (см. рисунок 10) подразделяются на следующие типы:

- ввод в зону реакции холодных потоков газа;
- адиабатический тип с промежуточным охлаждением газа;
- охлаждение катализаторного слоя в реакционных трубах;
- производство пара засчет охлаждения газа.

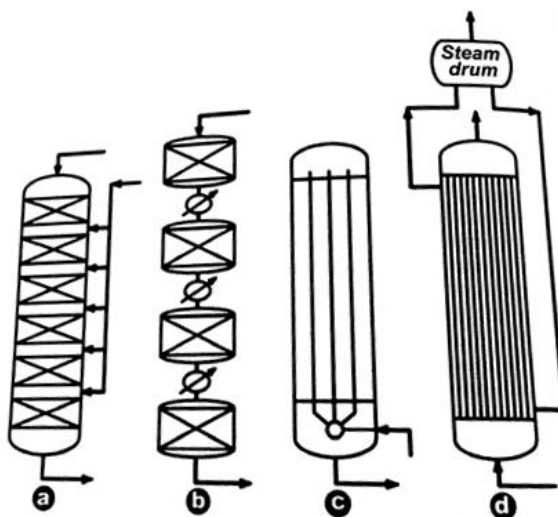


Рисунок 10 - Основные типы реакторов синтеза метанола [43]

В таблице 4 представлены основные разработчики процесса синтеза метанола.

Таблица 4 - Основные разработчики технологических процессов синтеза метанола

Компания	Параметры процесса		Примечание
	t, °C	P, атм.	
ICI (Synetix) "JohnsonMattey" "	210-290	50-100	Реакторы ARC, трубчатый, изотермический Linde и Тоуо-владелец всех вышеуказанных лицензий
Lurgi	230-265	50-100	трубчатый и изотермический реактор
Mitsubishi	240	77-97	трубчатый и изотермический реактор
HaldorTopsoe& Nihon	260	43-300	Разработки базируются на собственной технологии
Hallibrton	Нет данных		Реактор сферической геометрии

2.1.1 Реактор фирмы "JohnsonMatthey" (ICI) с охлаждением холодными байпасами

Данный тип реактора применялся в 90-ых годах на более 40 агрегатах метанола.

Технические характеристики:

- высота аппарата - 10,85 м,
- загруженный катализатор - 163 м³,
- диаметр аппарата - 4,7 м,
- рабочая температура - не более 290°C.

Конструкция реактора показана на рисунке 11.

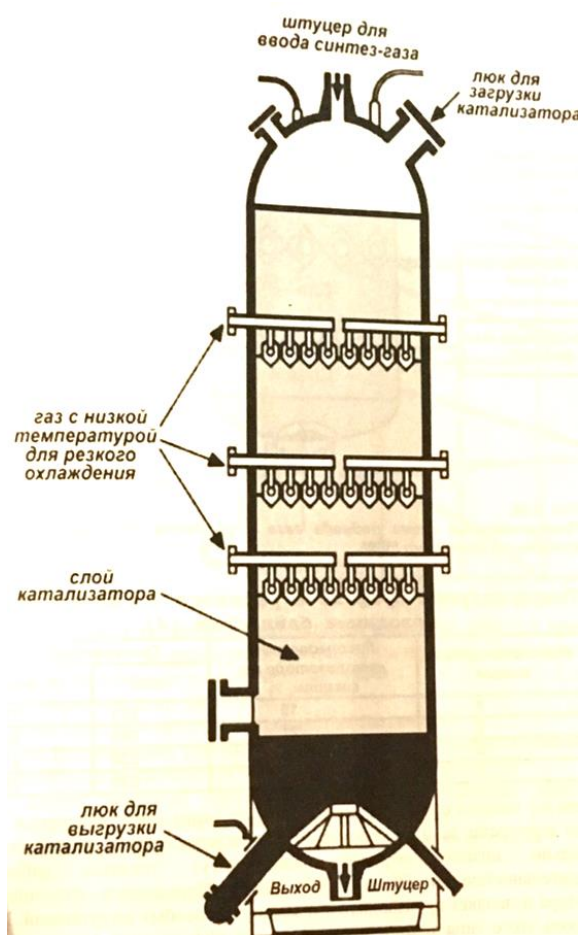


Рисунок 11 - Реактор синтеза метанола фирмы ICI с вводом в зону реакции холодного газа

В данном типе реактора катализатор разделен на 3-6 каталитических зоны с помощью холодных байпасов. Введение холодных байпасов в зону реакции позволяет снимать температуру реакции. При температуре 240°C свежий синтез-газ попадает в верхнюю часть реактора, после прохождения первого слоя катализатора температура вырастает до 290°C. При введении холодного байпаса через 1-ый разделительный ряд, температура снижается до первоначальной 240°C. Затем синтез-газ проходит 2-ой слой катализатора, где процесс нагревания за счет реакции и охлаждения за счет ввода холодного байпаса повторяется. Описанный процесс аналогичен на остальных зонах катализатора.

В таблице 5 представлен температурный профиль реактора.

Таблица 5 - Температурный профиль реактора с вводом в зону реакции холодного газа

Секция с катализатором	Количество загруженного катализатора, %	Температура, град. С	
		на входе	на выходе
1	15	225	273
2	21	233	282
3	28	238	271
4	36	233	252

Основным достоинством данного типа реактора является надежность и высокая степень конверсии за 1 проход синтез-газа. Данный реактор может работать с производительностью от 50 до 3 тысяч тонн в день. Процесс замены катализатора нетрудоемок, конструкция предусматривает специальный люк для выгрузки. Недостатком является низкий показатель утилизации и использования тепла реакции.

Подобный агрегат работает в АО "Метафракс" (г. Губаха) с 1984 г. проектной мощностью 2500 тонн в сутки.

2.1.2 Реактор фирмы "MethanolCasale" типа "ARC"

Данный реактор является модернизированным реактором реактора с холодным байпасом фирмы "ICI".

Основным отличием данного реактора является разделение зон катализатора на отдельные полки с помощью специальных разделителей и системы для сбора и перемешивания газа в нижней части каждой зоны.

Нижний слой катализатора, расположенный в днище реактора представляет собой полку аксиально-радиального типа, что приводит к повышению эффективности работы реактора и увеличивает конверсию синтез-газа.

На рисунке 12 представлена конструкция реактора "ARC" [43].

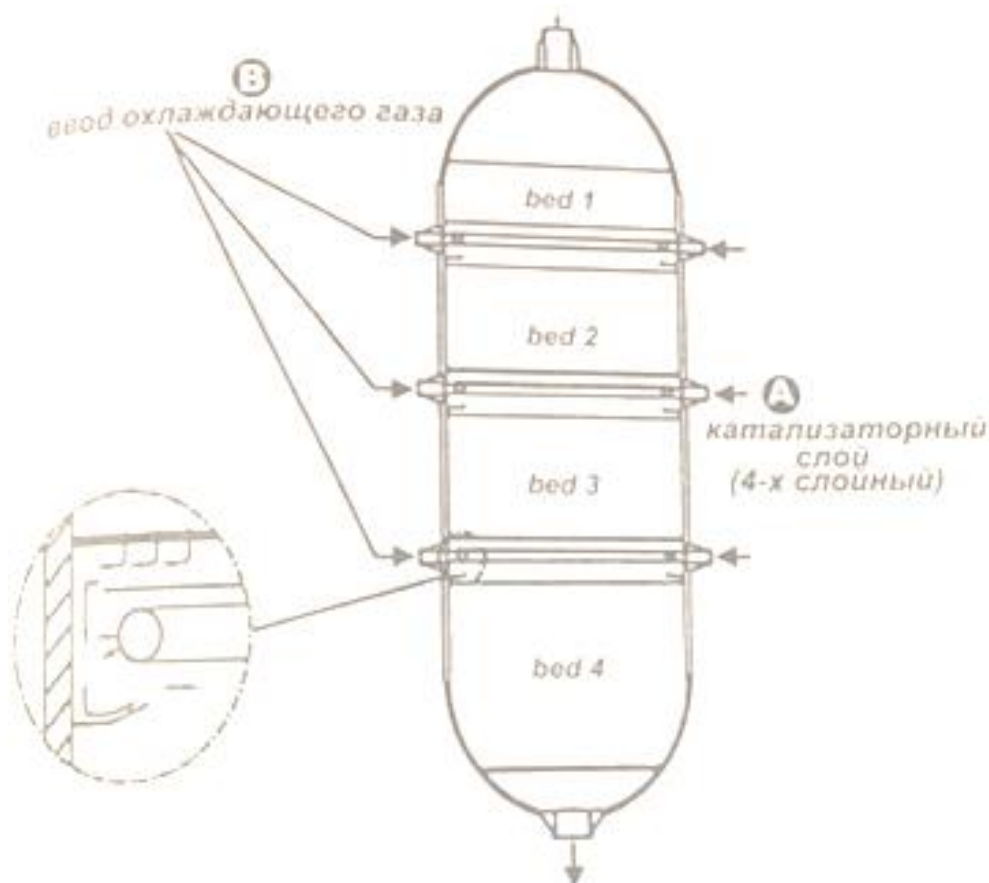


Рисунок 12 - Конструкция реактора "ARC"

Выполненная модернизация имеет ряд преимуществ по сравнению с более ранними конструкциями:

- более низкий перепад давления по слоям катализатора,
- простота устройства внутренних элементов реактора, допускается не полная герметичность соседних зон, проход газа в соседние зоны не критичен с точки зрения технологического процесса,
- упрощается размещение катализатора по зонам реактора по причине простоты конструкции внутренних устройств.

Данная модернизация была проведена на реакторах синтеза метанола АО "Метафракс", производстве метанола в Томске и некоторых других. Представителями компании было отмечено улучшение смешения газов, однородность температуры по слоям катализатора, более эффективное использование катализатора, снижение давления синтеза по сравнению с проектными значениями. Положительный эффект отмечен как по улучшению режимов работы, так и по увеличению производительности установок.

Так в работе [44, 45, 47] описан вариант улучшения работы метанольного процесса низкого давления ICI, а также смоделирован процесс синтеза с помощью программ ЭВМ и рассчитано оптимальное количество CO_2 , добавляемого в процесс. Кроме того, проиллюстрированы различные условия эксплуатации для работы установки при разных количествах углекислого газа в процессе. В работе рассматривается многоступенчатый адиабатический реактор с неподвижным слоем катализатора, расположенным в 5 отделениях аппарата. Для улучшения работы узла синтеза предлагается дозировать свежий холодный синтез-газ с добавлением дополнительного количества углекислого газа в пространство между секциями. Данное решение позволит равномерно распределить температуру по длине реактора, а также более эффективно использовать загруженный катализатор. Таким образом, обеспечение оптимальной температуры процесса по зонам реактора позволит повысить выработку метанола на 1 м^3 загруженного катализатора и решить экологические вопросы по утилизации парникового газа – CO_2 .

2.1.3 Реактор синтеза с охлаждающими трубами фирмы "JohnsonMattey"

Конструкция реактора синтеза с охлаждающими трубами достаточно проста, для поддержания температуры в слое катализатора используется подаваемый газ. Внутренние устройства реактора - реакционные трубы (толщина стенок минимальная), по которым подается холодный газ. В межтрубном пространстве расположен катализатор.

Основные технические характеристики аппарата:

- высота 6,77 м,
- объем загруженного катализатора - 125 м³,
- температура в слое катализатора - 280°C,
- диаметр - 4,85 м,
- количество труб - 1840 шт.

Имеются ограничения в использовании данного типа реактора по перепаду давления, максимальная производительность - 2500 тонн в сутки по метанолу-ректификату. Для увеличения производительности устанавливают несколько подобных реакторов.

Основным достоинством реактора данного типа является простота эксплуатации, эффективное использование всего объема загруженного катализатора (сниженный объем загрузки), более низкие общие капитальные затраты.

Схема работы реактора показана на рисунке 13.

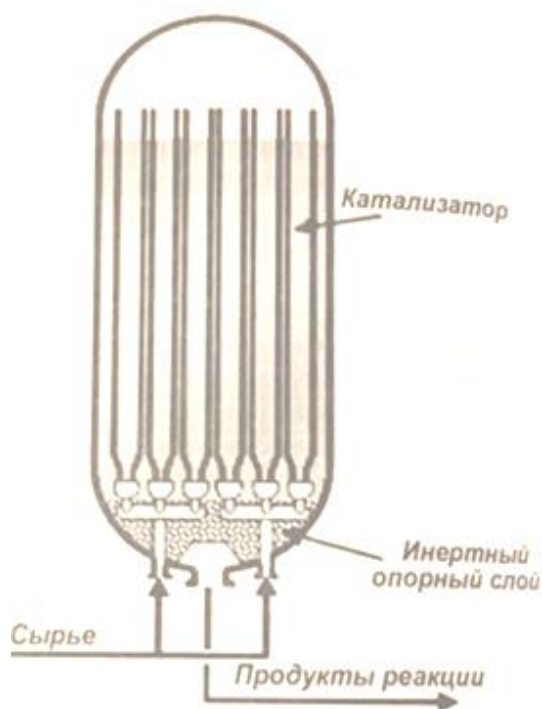


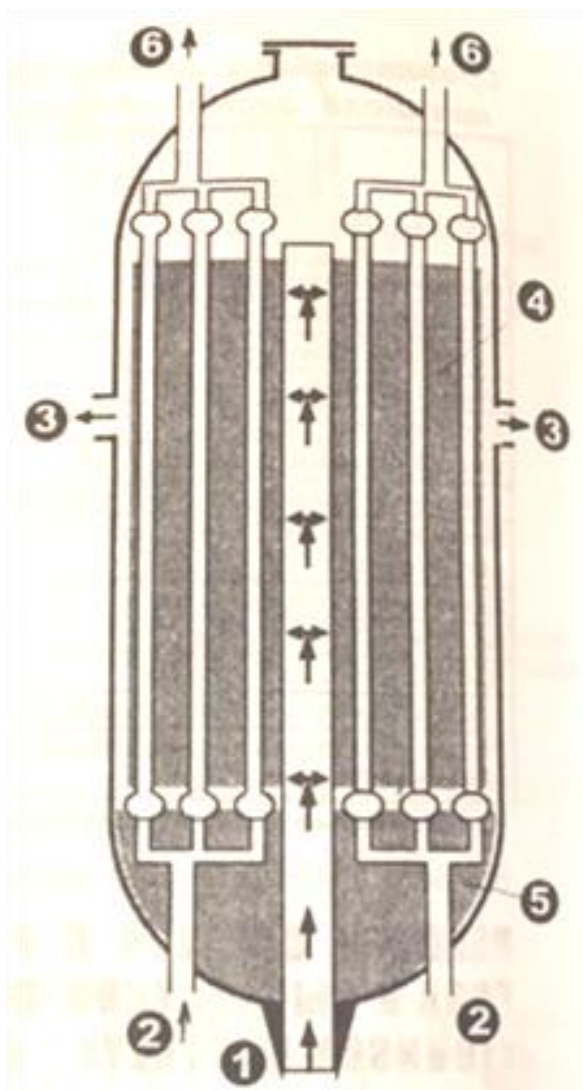
Рисунок 13 - Реактор синтеза метанола с охлаждающими трубами

Синтез-газ поступает в нижнюю часть реактора при температуре 150°C, где через коллектор распределяется по трубам реактора. При прохождении газа вверх газ нагревается до 240°C и попадает в слой катализатора. Тепло реакции утилизируется на нагрев газа, идущего по трубам. Из реактора газ выходит двумя потоками, первый поток используется для нагревания воды для питания котлов, второй для подогрева синтез-газа перед реактором. После рекуперации тепла газовые потоки смешиваются и направляются на дальнейшие стадии технологического процесса.

2.1.4 Реактор синтеза с радиальным потоком газа и выработкой пара фирмы "JohnsonMattey"

Данный реактор представляет собой реактор с катализатором в корпусе и радиальным направлением потока газа, водой (паром) в трубках.

Схема работы реактора показаны на рисунке 14.



1 - подача синтез-газа, 2 - подача воды на охлаждение и выработку пара, 3- вывод продуктов реакции, 4 - катализатор, 5 - опорный слой из инертных, 6 - выход паровой фазы

Рисунок 14 - Реактор с радиальным потоком газа и выработкой пара фирмыJohnsonMattey

Синтез-газ подается в нижнюю часть реактора через распределительную трубу с перфорацией. Проходя через перфорацию, газ распределяется по всему объему катализатора. Вода подается из паросборника через нижние штуцеры во встроенные трубки, где переходит в парообразное состояние, поглощая тепло реакции в зоне катализатора. Вырабатываемый пар выходит из реактора и собирается в паросборнике. Давление пара в трубках регулирует температуру реакции синтеза. Основным достоинством реактора считается оптимальное использование

всего слоя катализатора, за счет необходимого температурного профиля в зоне реакции, приближенному к изотермическому. Конструкция реактора радиального типа с достижением мощности до 3500 тонн в сутки. Еще одно преимущество данного типа реактора - низкий перепад давления позволяет получить максимальную производительность по целевому продукту через слой катализатора.

Подобные реакторы устанавливают на установках с большой производительностью, например, известен в мировой практике агрегат метанола в Иране мощностью 4400 тн/сутки (KhargPetrochemicals) и Египте - 3600 тн/сутки (E-methanex).

2.2 Материальный баланс стадии синтеза метанола

На рисунке 15 приведена схема технологических потоков стадии синтеза.

Данные по составу, расходу и пр. по показанным потокам взяты из действующего технологического регламента производства метанола ООО "ТОМЕТ" [35].

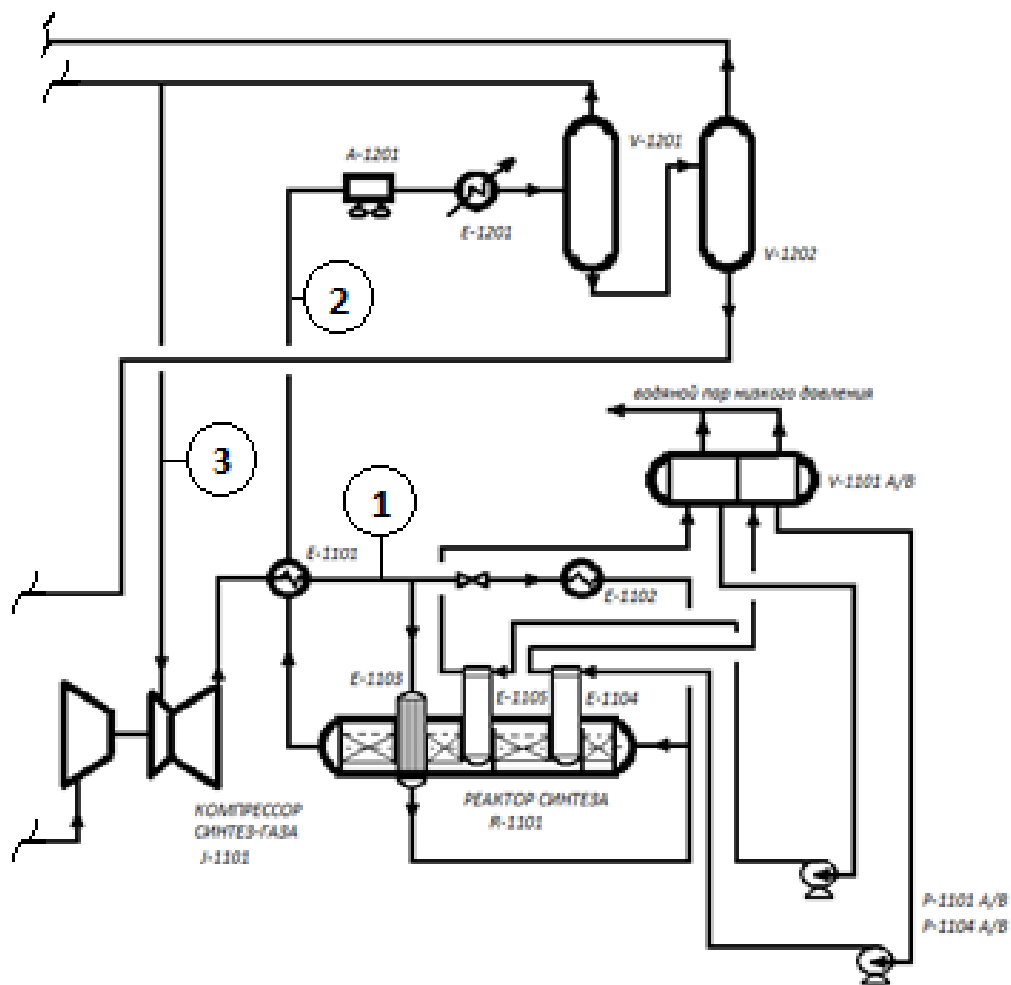


Рисунок 15 - Схема технологических потоков стадии синтеза

Таблица 6 - Материальный баланс по потокам

	Поток 1	Поток 2	Поток 3
Содержание, % молярный			
CO ₂	5,1052	3,897	4,0635
CO	4,8487	1,6127	1,7435
N ₂	1,554	1,7265	1,8653
H ₂ O	0,1012	1,8873	0,2403
Метанол	0,2975	5,8795	0,3698
Метан	16,818	18,6545	20,1801
Аргон	0,0635	0,0705	0,0761
Водород	71,2118	66,2483	71,6605
Расход, кмоль/час	35408,89	31943,87	28645,17
Молярная масса	8,3125	9,2354	7,6378
Расход, кг/час	294 336,398	295014,416	218786,1

Состав получаемого продукта (% , мол):

Метанол - 99,9991,

Вода - 0,0002,

Этанол - 0,0007.

Расход 1753,82 кмоль/ч, молярная масса - 32,842, расход - 57598,95 кг/час.

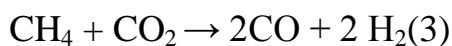
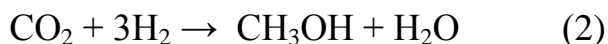
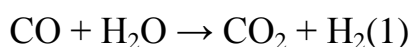
2.3 Описание предлагаемого решения

С целью повышения производительности агрегата метанола предлагается следующее (см. рисунок 14, изменения на схеме выделены красным цветом): в связи с тем, что в четвертой секции реактора выработка метанола практически отсутствует, разделить его на две изолированные части в соотношении 3: 1 по количеству катализаторных секций. Циркуляционный газ, выходящий из сепаратора V-1201 после выделения метанола делится на два потока: первый смешивается с синтез - газом и направляется в реактор с тремя последовательно расположенными катализаторными секциями, а второй предварительно обогащается диоксидом углерода и после подогрева газовой смеси во встроенном теплообменнике E-1103 поступает во вторую секцию реактора с одной катализаторной корзиной.

Выходящие из трёхсекционной и односекционной частей аппарата метанол – содержащие газообразные продукты последовательно охлаждаются потоками синтез - газа и циркуляционного газа в рекуперативном теплообменнике E-1101, в воздушном холодильнике A-1201 и холодильнике - конденсаторе E-1201 и направляются в сепаратор V-1201 для отделения метанола – сырца.

При реализации предлагаемого технического решения было принято во внимание, что переработка синтез - газа с содержанием оксида углерода более 30 об. % и азота свыше 20 об. % - неэкономична. В первом случае,

когда в синтез-газе высокое содержание CO, степень превращения оксидов углерода в метанол уменьшается, так как отмечается недостаток водорода в процессе. Во втором случае, когда содержание азота высоко, доля компонентов CO, CO₂ и H₂ снижается, кроме того, объем циркуляционного газа растет, а, следовательно, затраты на энергию. По указанным причинам в предлагаемом способе используется синтез - газ, в котором дозировки CO и N₂ поддерживаются ниже 20 об. %, а объёмное отношение H₂/(CO + CO₂) находится в интервале от 2 до 5. Важно отметить, что для протекания последовательных реакций



с требуемой скоростью оптимальные концентрации CO и CO₂ должны находиться в интервале 5 – 20 об. %.

После реактора синтеза содержание CO₂ падает с 5,1 до 4,06 % (об.). Метанол отделяется в сепараторе и направляется на ректификацию. Циркуляционный газ, обедненный CO₂, нуждается в дополнительной подпитке углекислого газа для протекания реакции (2).

Кроме того, так как циркуляционный газ имеет повышенное количество CH₄(содержание растет с 16,818 до 20,1801 %об.) требуется добавление в него углекислого газа, так мы получим требуемую для процесса концентрацию CO₂ и протекание реакции (3).

Ограничение верхнего предела по CO₂ в синтез - газе объясняется возможностью протекания побочных химических реакций и, как результат, снижением количества образующегося метанола.

Подача дополнительного количества CO₂ во II-ой поток циркуляционного газа производится для смещения равновесия реакции (2) в сторону образования дополнительных количеств метанола. Тем самым решается важная технологическая задача, как повышение съёма метанола с единицы объёма загруженного катализатора.

На рисунке 16 представлена обновленная технологическая схема блока синтеза метанола с внесенными изменениями по предлагаемому техническому решению.

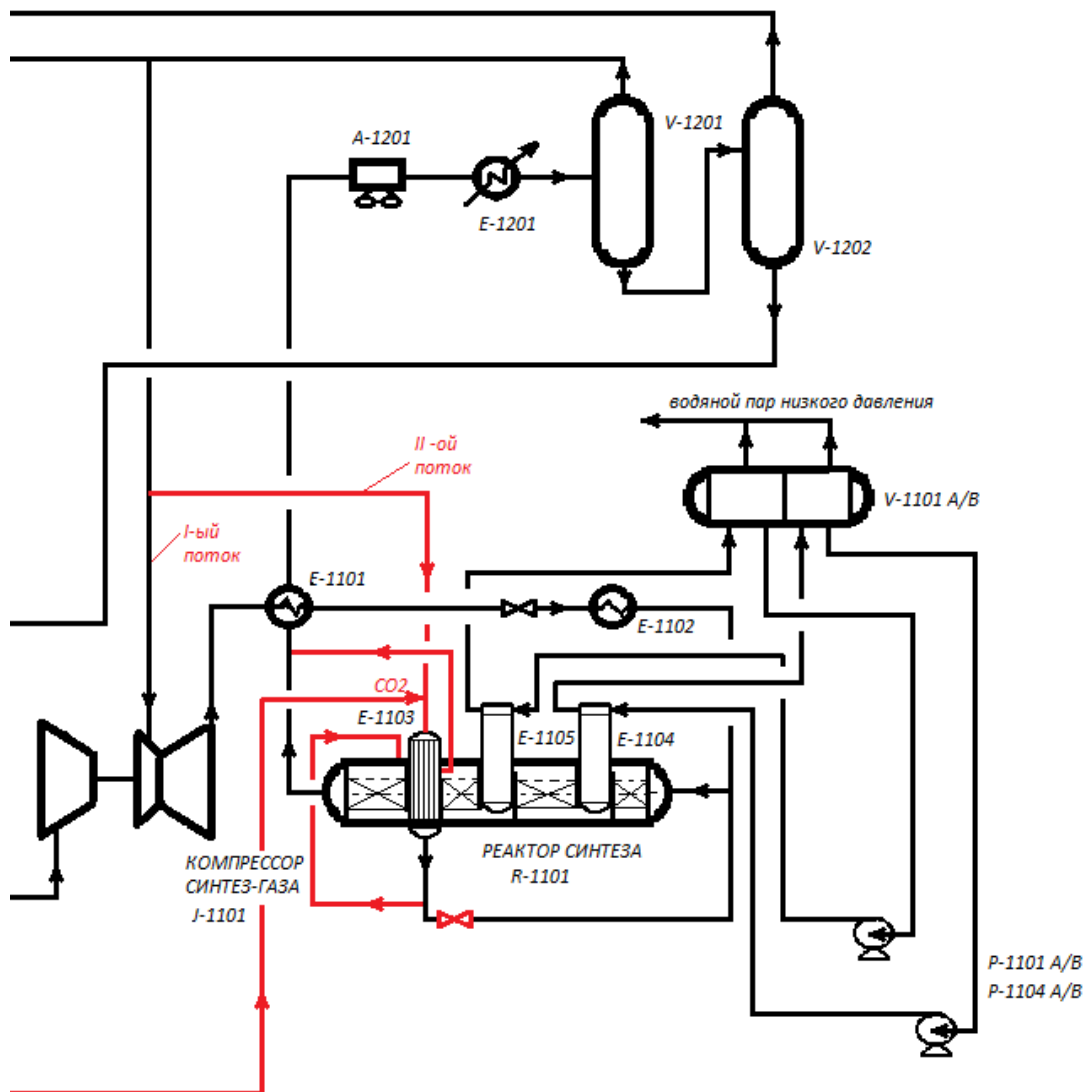


Рисунок 16 - Обновленная схема технологических потоков
стадии синтеза

2.4 Материальный баланс стадии синтеза по предлагаемому техническому решению

В настоящее время материальные балансы процессов химико-технологического комплекса рассчитываются по определенным разработанным алгоритмам и программам расчета на ЭВМ, математически описывающими и моделирующими технологический процесс.

Материальный баланс предлагаемого технического решения был просчитан при помощи программы расчета в ОАО "ГИАП" - ведущем научно-исследовательском институте России. В главе 1 диссертации имеется ссылка на данное программное обеспечение - разработку ОАО "ГИАП".

В таблице 7 приведены данные, полученные по примерам осуществления предлагаемого способа.

Таблица 7 - Результаты расчетов материального баланса блока синтеза метанола по предлагаемому решению.

Показатель	Действующие показатели	Примеры	
		1	2
Количество реакторов	один	один	
Температура в реакторе, °С	240 - 250	245	
Температура на выходе из реактора, °С	266	260	262
Давление в реакторе, МПа	10,1	9,5	10,0
Состав газовой смеси на входе в реактор, об. %:			
водород	67 – 74	68,2	68,5
оксид углерода	7,1 – 14,8	5,7	5,8
диоксид углерода	5,2 – 6,8	7,6	8,0
Азот	0,5 – 0,7	1,1	1,0

Продолжение таблицы 7

Вода	0,05	отс.	
Аргон	менее 0,05	0,07	0,08
Метан	остальное		
Объём CO ₂ , добавляемого в поток II циркуляционного газа, м ³	-	5 500	6 000
Прогнозируемая выработка метанола, тн/ч	46,4 – 57,0	62	65
Норма получения метанола с 1 м ³ катализатора синтеза, тн/ч	0,47 – 0,57	0,63	0,66

Действующие показатели - существующие параметры при различной нагрузке агрегата (до максимальной- проектной).

Пример 1 отличается от примера 2 количеством добавляемого диоксида углерода в технологический поток II циркуляционного газа.

Как видно из таблицы 5 добавление диоксида углерода в циркуляционный поток приводит к резкому снижению объёмной концентрации оксида углерода в газовой смеси и увеличению количества метана. Из этого следует, что равновесие реакции (3) смещается в сторону образования оксида углерода, а реакции (2) в сторону образования метилового спирта [10-15]. Как и получено в результате расчетов производительность агрегата метанола увеличится с 57 тн/час до 62-65тн/час.

Рассчитаем выработку метанола на 1 м³ катализатора:

- по примеру 1: $62/99=0,63$ тн
- по примеру 2: $65/99=0,66$ тн

Приведенный расчет показывает, что загруженный катализатор в реактор синтеза начнет работать более эффективно, съём метанола с 1 м³ увеличится до 0,63 тн.

2.5. Снижение антропогенного воздействия на окружающую среду

Диоксид углерода – сырьевой компонент в производстве метанола.

В то же время известен факт, что диоксид углерода является парниковым газом, влияющим на потепление климата на нашей планете. Так при конверсии природного газа или его сжигании образуется такое же количество углекислого газа, равное по объёму. Например, выбросы углекислого газа со многих крупных ТЭЦ ориентировочно составляют 10 000 000 тонн в год. На ПАО «Тольяттиазот», ООО «ТОМЕТ» количество образующегося CO_2 примерно 9 млн. тонн в год.

Таким образом, крупнейшими предприятиями-производителями углекислого газа являются в том числе предприятия, производящие азотные удобрения и метанол, а также предприятия теплоэнергетики.

12 декабря 2015 года было принято Парижское соглашение в рамках 21-ой сессии Конференции Сторон Рамочной конвенции ООН об изменении климата. Соглашение регулирует меры по поэтапному снижению содержания CO_2 в атмосфере с 2020 года. Россия поддержала данное соглашение в сентябре 2019 г. и разработало стратегию по снижению выбросов парниковых газов до 2050 г. При интенсивном сценарии развития будут введены налоги и сборы на выбросы парниковых газов, что наложит значительные платежи на производителей данных газов.

В настоящей диссертации диоксид углерода является сырьевым компонентом при производстве метанола. Дозирование дополнительного количества CO_2 в циркуляционный газ контура синтеза положительно повлияет на экологические характеристики объекта [1-4].

2.6. Патентный поиск

При проведении патентного поиска было установлено, что наиболее близкими аналогами являются патенты С.В. Афанасьева, внедрённые в ООО

«ТОМЕТ». Это RU №2331625; RU №2331626 и RU №44066. Последний патент на полезную модель касается горизонтального реактора синтеза метанола.

Все они были проанализированы и использованы при подготовке в магистерской диссертации.

2.6.1 Патенты на изобретение №2331625, №2331626.

Способ получения метанола.

В патентной литературе можно найти немало технических решений по синтезу метанола. Основные известные способы по проведению процесса осуществляются прохождением смеси газов, содержащих H_2 и CO через медно-цинковый катализатор.

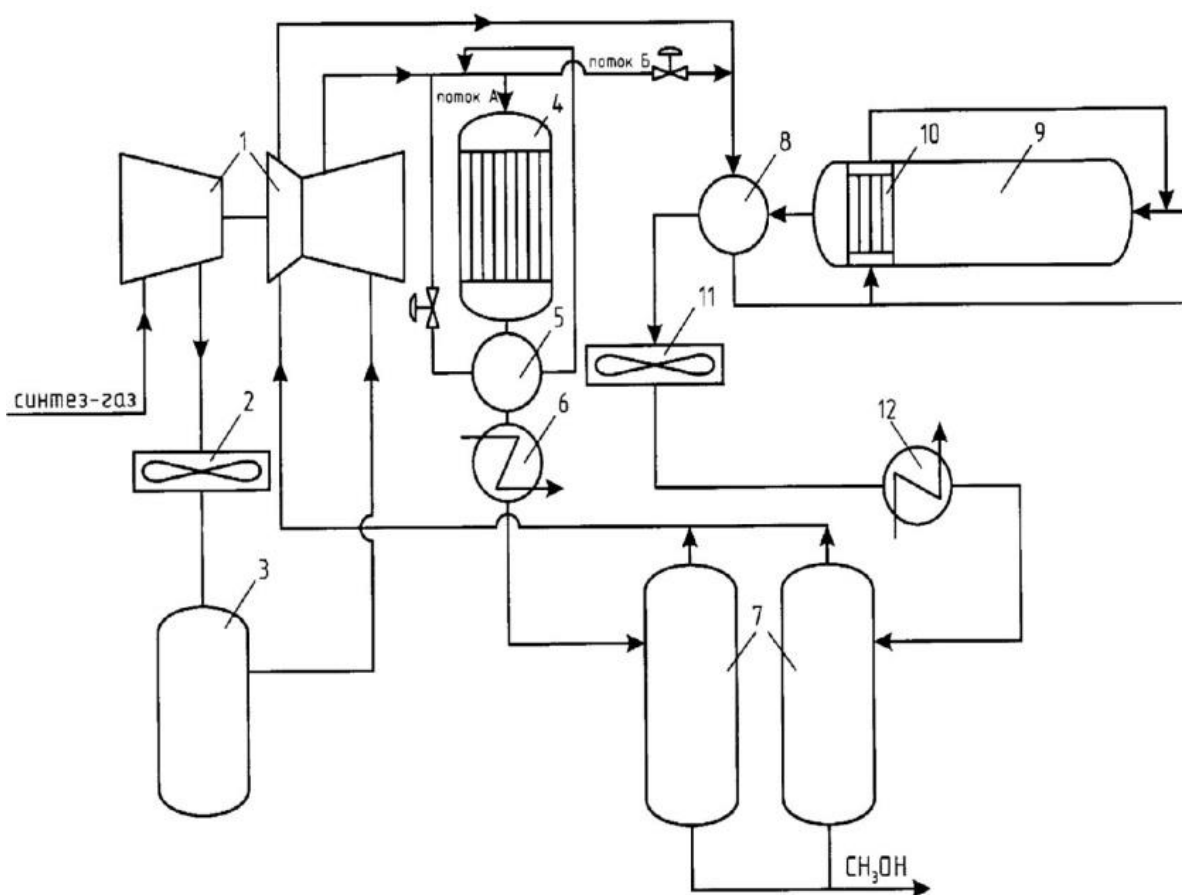
Данные способы широко раскрыты в различной технической литературе.

Наряду с достоинствами предлагаемых технологий, есть и ряд недостатков. Например, сложность оформления технологического процесса (процессы с высоким давлением) и повышенные расходные нормы по исходному сырью.

Важный фактор в процессе получения метанола - оптимальная концентрация углекислого газа в синтез-газе. Для получения данной оптимальной концентрации CO_2 дозируют в технологический поток перед печью риформинга.

Количество дозируемого CO_2 по верхнему пределу ограничено (не более 10% об.). Превышение данного параметра приведет к снижению скорости реакции образования метанола.

На рисунке 17 приведена принципиальная схематехнологического процессаполучения метанола по патенту №2331626.



1-компрессор, 2- воздушный холодильник, 3-сепаратор, 4-проточный реактор, 5-рекуперативный теплообменник, 6- конденсатор, 7-сепаратор, 8- теплообменник, 9- реактор синтеза, 10-теплообменник, 11- конденсатор, 12- конденсатор

Рисунок 17 - Схема получения метанола с подачей CO_2 по патенту[29]

Конвертированный газ после печи риформинга поступает на всас компрессора 1, охлаждается в воздушном холодильнике 2 и направляется в сепаратор 3 для отделения влажной фракции. После сепаратора синтез-газ сжимается в компрессоре до необходимого давления и разделяется на два потока. Первый поток (А) проходит проточный реактор 4, загруженный катализатором, теплообменник 5 и конденсатор 6 снимают тепло экзотермической реакции. После охлаждения метанол - сырец попадает в сепаратор 7 для отделения от газовой фракции.

Поток Б смешивается с циркуляционным газом, проходит теплообменник 8 и нагревшись поступает в реактор 9 с катализатором. Тепло

реакции снимается встроенным теплообменником 10. Затем на выходе из реактора поток с метанолом проходит холодильник 11 и конденсатор 12 и попадает в сепаратор 7 для отделения жидкой фракции метанола.

Горизонтальный реактор, используемый в процессе защищённый патентом на полезную модель RU№46066. Патент № 2331626 «Способ получения метанола» приводит описание его конструктивных особенностей.

При проведении патентного исследования были проанализированы способы получения метанола в две стадии при повышенных давлении и температуре путем проведения реакции между оксидами углерода и водорода на медьсодержащем катализаторе [24-26].

Их недостатками являются невысокий съём метанола с единицы объёма катализатора, а также повышенное содержание воды в метаноле-сырце.

Наиболее близким к рассматриваемому в диссертации процессу является способ получения метанола согласно патента [28]. Авторы патента предлагают абсолютно новую конструкцию реактора, ранее не встречающуюся в технической литературе.

Из справочных материалов [43,45] неизвестно, что проведение процесса синтеза с высоким содержанием CO (более 30% (об.)) неэкономично. В связи с этим процесс проводят при содержании N₂ и CO не более 15% (об.).

На рисунке 18 приведена принципиальная схема усовершенствованного технологического процесса.

Технологический процесс по патенту RU№ 2331625 проводится по следующему алгоритму: синтез-газ с печи риформинга (линия I) смешивается с углекислым газом в требуемой пропорции (линия II) и циркуляционной смесью с сепаратора метанола (линия III) и поступает на всас компрессора 1. После него синтез-газ подогревается до нужной температуры в теплообменнике 2 и встроенном теплообменнике 3 и направляется в первую секцию горизонтального каталитического реактора 4. Выходящая из аппарата

метанол-содержащая смесь последовательно охлаждается потоком синтез-газа в теплообменном аппарате 2 и далее воздушным холодильником 5 и холодильником-конденсатором 6. После отделения метанола-сырца (раствор метилового спирта в воде) в сепараторе 7 газовый циркуляционный поток идёт на смешение со свежими порциями конвертированного газа и диоксида углерода[28].

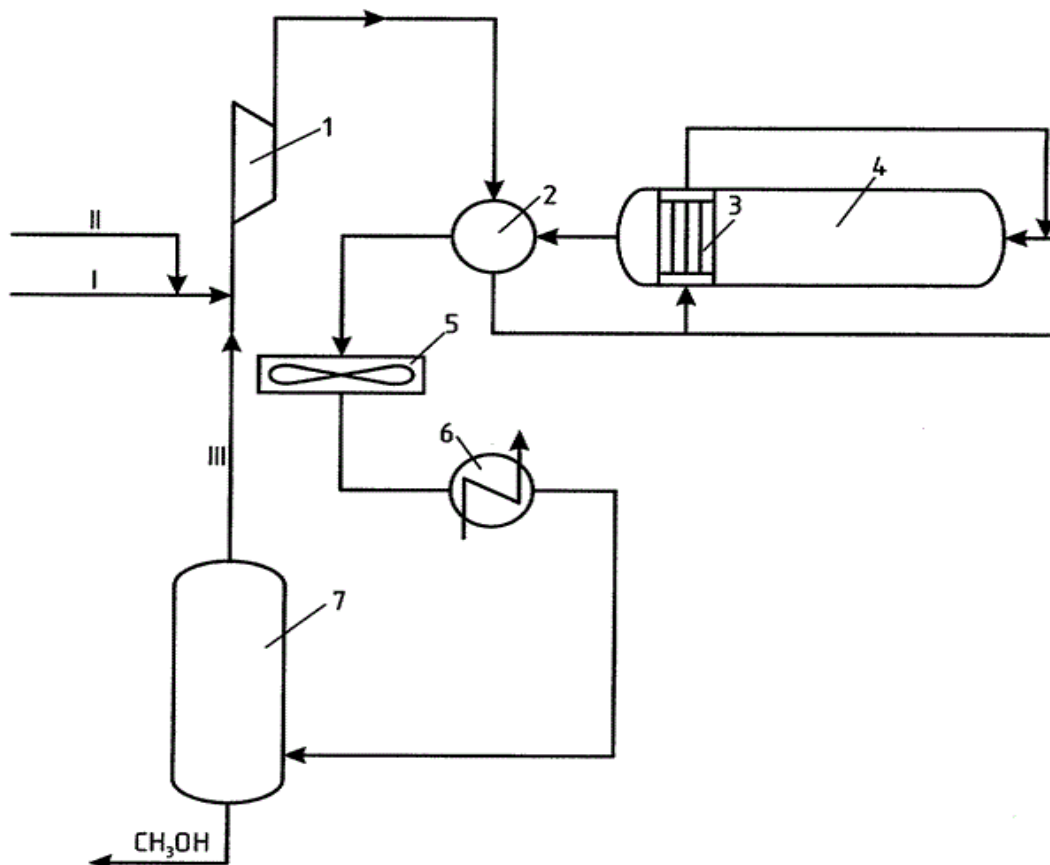


Рисунок 18 - Схема по патенту RU№ 2331625

В реактор загружен катализатор следующих объемов, м³: 1-я зона - 29,8; 2-я - 21,6; 3-я - 23,8; 4-я - 23,8.

Известны недостатки данного рассматриваемого процесса: высокие расходные коэффициенты по сырью - CH₄ и CO₂. Высокие показатели существенно сказываются на общей экономике производства метанола.

2.6.2 Патент на полезную модель RU №44066.

Реактор синтеза метанола (прототип).

Приведённое в патенте на полезную модель RU №44066: устройство относится к контактными полочным аппаратам, применяемым для получения метилового спирта из синтез-газа. Реактор представляет удлиненный аппарат цилиндрической формы длиной 23900 мм и диаметром 2800 мм с размещенными внутри корпуса катализаторными корзинами, разделенными теплообменниками или котлами, содержащий блок дистанционного управления потока синтез-газа по корзинам, состоящий из функционально связанных друг с другом клапанов и датчиков температуры, причем их количество меньше числа катализаторных корзин хотя бы на единицу. Применение предлагаемого контактного аппарата позволяет предотвратить преждевременный вывод из строя катализатора, выровнять температурный профиль по всей длине аппарата, увеличить производительность установки[31].

В [43] подробно можно найти описание наиболее близкой конструкции реактора. Реактор представляет собой суперколонну похожую на двойной теплообменник трубчатого типа. В пространство между внутренними и наружными трубами размещен катализатор синтеза. Чертеж колонны приведён в указанном патенте.

В зависимости от мощности агрегата длина труб реактора с катализатором составляет от десяти до двадцати метров.

Принцип работы реактора следующий.

Синтез-газ, подогретый в теплообменнике, попадает в реактор и, проходя по внутреннему пространству трубок, соединенным с пространством у днища, дополнительно нагревается до температуры протекания реакции. После этого он направляется в межтрубную область, заполненную катализатором, и пройдя её выходит из нижней части аппарата. Катализаторный слой затем охлаждается обессоленной водой для питания

котлов, которая циркулирует в корпусе с получением пара среднего давления, а также находящимся в аппарате газом".

Данная конструкция аппарата имеет ряд достоинств, а именно низкие капитальные затраты, оптимальные энергетические показатели. Авторы патента уверены, что внедрение их разработки приведет к существенному увеличению конверсии синтез-газа за один проток смеси и производительность установки может достигнуть в 2500тн в сутки метанола.

Предлагаемый реактор имеет большой диаметр (диаметр 8,5 м), наружные трубы в нем обладают большой механической прочностью по сравнению с трубами меньшего диаметра в изотермических реакторах, что позволяет несколько снизить материалоемкость аппарата.

К существенным недостаткам данной конструкции следует отнести трудоемкость загрузки катализатора в межтрубное пространство и высокий перепад давления при прохождении синтез-газа через вертикально расположенный аппарат. Все эти обстоятельства ограничивают применение данного устройства в промышленных устройствах".

Достаточно близкой к предлагаемой полезной модели является горизонтальная каталитическая колонна синтеза метанола, описанная в научной статье [39]: "колонна представляет горизонтальный корпус цилиндрической формы, в котором установлены четыре вместительных катализаторные корзины и промежуточные теплообменники или котлы.

Каждая катализаторная корзина состоит из следующих конструктивных элементов:

- решетки, покрытой прочной проволочной сеткой для удерживания катализатора; она фиксируется стенками аппарата и центральной опорой.
- двух стенок, обеспечивающих боковое удержание катализатора на концах полки;
- защитного экрана в виде секторов, укладываемого сверху катализатора;

- вертикального цилиндрического контейнера, в который заключен теплообменник, вставленный непосредственно в стенку, разделяющую две последовательные полки.

Внутриреакторные котлы имеют компоновку корпуса типа ТЕМА «Е» и пучки U-образных труб, в которых давление пара может достигать 25 бар.

Теплообменники типа газ/газ представляют конструкции с прямыми трубами и с плавающей головкой. Как и два котла они заключены вертикально в своих местах и прикреплены непосредственно к корпусу под давлением при помощи фланцев.

Доступ к конкретным катализаторным корзинам возможен только через два люка и камеры теплообменников после извлечения трубных пучков. Вверху корпуса также предусмотрены штуцера для осуществления загрузки гранулированного катализатора синтеза метанола".

Реактор работает следующим образом.

Свежий синтез-газ после сжатия в компрессоре поступает через входной штуцер в реактор. Поток синтез-газа собирается в верхней части первой полки/слоя катализатора и направляется сверху вниз через его слой. Осуществляется принцип работы поперечного потока. После первого слоя поток газа поступает во встроенный теплообменник для снятия температуры экзотермической реакции. Тепло реакции снимается свежим синтез-газом, проходящим по трубному пространству теплообменника, идущим в реактор.

После охлаждения поток прореагировавшего газа последовательно проходит остальные слои катализатора и выводится из реактора через выходной штуцер.

Данный аппарат имеет следующие отличия от известных:

- простота доступа для обслуживания к независимым катализаторным корзинам, небольшой уровень от земли;
- несложная механическая конструкция - корзины с катализатором похожи на полые ячейки, не имеющие сложные внутренние устройства, что облегчает их техническое обслуживание и ремонт.

К существенным недостаткам данной полезной модели следует отнести возможность спекания катализаторного слоя, преимущественно в первой по ходу синтез-газа корзине из-за отсутствия теплосъема. В этом случае сокращается поступление синтез-газа в другие секции реактора, и он должен быть аварийно остановлен для перегрузки катализатора, что обуславливает снижение производительности всей метанольной установки.

Для устранения указанных негативных моментов авторами патента №44066 предложена "усовершенствованная конструкция горизонтального реактора.

Поставленная ими задача достигается тем, что цилиндрический реактор синтеза метанола с размещенными внутри корпуса катализаторными корзинами, разделенными встроенными теплообменниками или котлами, дополнен специальным блоком разделения потока синтез-газа, дистанционно управляющим его подачу по корзинам, состоящим из функционально связанных друг с другом клапанов и регистрирующих температуру датчиков, а их количество меньше числа катализаторных корзин хотя бы на единицу. Данная инновация малозатратна и позволяет нормализовать работу контактного аппарата".

Описание реактора и принцип его работы описан в главе 1 диссертации.

Внедрение заявленной полезной модели позволило существенно продлить срок службы катализатора синтеза метанола за счет выравнивания температурного профиля по всей длине аппарата и увеличить тем самым производительность установки.

Таким образом, отобранные в ходе патентного поиска патенты №2331625, №2331626 и №44066 станут базовыми при выполнении магистерской диссертации.

Кроме того, в результате проведения обширного патентного поиска выбраны наиболее интересные решения по усовершенствованию метанольного производства.

Известен Патент Великобритании №11590935[25]: "Способ получения метанола", включающий реакцию оксидов углерода с водородом под давлением 1,0 – 15,0 МПа (предпочтительно от 4,0 до 8,0 МПа), при температуре 160 - 300 °С (предпочтительно от 190 до 270 °С), объёмной скорости 7000 - 25000 ч⁻¹ в присутствии катализатора, содержащего оксиды меди и цинка и, по крайней мере, один трудно - восстанавливаемый оксид металла второй - четвертой групп периодической системы элементов Д. И. Менделеева, выделение метанола из реакционной смеси и рециркуляцию непрореагировавших в синтезе метанола веществ. В качестве сырья применяют смесь водорода с оксидом и диоксидом углерода, в которой содержание СО₂ варьирует в интервале 1 - 20 % (об.) (предпочтительно 3 - 12 % (об.)). В синтез-газе, контактирующим с катализатором, объёмное отношение водорода к сумме оксидов углерода в 1,3 - 3,0 раза больше стехиометрического.

Данный способ имеет недостатки, такие как, низкая производительность используемого медно-цинкового катализатора и высокие энергетические затраты на рециркуляцию газовой смеси.

Известен способ получения метанола, описанный в российском патенте № 2181117[27]: контактированием газовой смеси, содержащей оксиды углерода и водород, с медьсодержащим катализатором при температуре 190 - 290 °С, давлении 5,0 - 10,0 МПа и объёмной скорости 4500 - 100000 ч⁻¹, причём исходную газовую смесь, содержащую 1,0 – 33,7 об. % оксида углерода, 0,3 - 22,5 об. % диоксида углерода при объёмном отношении водорода к сумме оксидов углерода, равном 1,91 – 5,60, а также 0,5 - 50 об. % азота, последовательно пропускают через каскад проточных реакторов трубчатого типа в одну стадию, а метанол и воду отделяют после каждого реактора.

Рассматриваемый каскадный способ позволяет существенно повысить удельную производительность катализатора, однако его реализация сопряжена со значительными материальными затратами и технически сложна. Кроме того, при его осуществлении возможно существенное


снижение срока эксплуатации медно-цинкового катализатора, а производительность метанольной установки пропорциональна количеству проточных реакторов.

2.7. Патентование предлагаемого технического решения

На рисунке 19 скан копия поданной заявки на изобретение по предлагаемому техническому решению, а на рисунке 20 полученный патент.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2018 142 942** (13) **A**



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
(12) **ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ**

Состояние делопроизводства: Экспертиза по существу завершена. Учтена пошлина за регистрацию и
Пошлина: выдачу патента (последнее изменение статуса: 04.12.2019)

Учтена пошлина за поддержание в силе за третий год

(21)(22) Заявка: 2018142942 , 04.12.2018	
Публикация № 2 698 200	
(30) Конвенционный приоритет: RU	

Делопроизводство

Исходящая корреспонденция		Входящая корреспонденция	
		Платежный документ	19.08.2019
Решение о выдаче патента	23.07.2019	Дополнительные материалы	09.07.2019
Уведомление об удовлетворении ходатайства	23.07.2019	Ходайство о внесении изменений в формулу изобретения	09.07.2019
Отчет об информационном поиске	13.06.2019		
Запрос экспертизы	13.06.2019		
Уведомление об удовлетворении ходатайства	18.12.2018	Ходайство о проведении экспертизы заявки по существу	04.12.2018
Уведомление о положительном результате формальной экспертизы	13.12.2018		
Уведомление о зачете пошлины	13.12.2018	Платежный документ	04.12.2018
Уведомление о поступлении документов заявки	06.12.2018		

Рисунок 19 - Заявка на изобретение



Рисунок 20 - Патент на изобретение № 2698200
«Способ получения метанола»

Выводы по 2 главе

Рассмотрены основные типы реакторов синтеза и принцип их действия.

Приведен материальный баланс стадии синтеза, предложено техническое решение по увеличению производительности агрегата на 1 м³ катализатора.

Приведен материальный баланс стадии по предложенному техническому решению.

Проведен патентный поиск, проанализированы и показаны наиболее близкие разработки к теме магистерской диссертации.

Подготовлена заявка на патент и получен патент на изобретение по предлагаемому решению.

Заключение

Результатами магистерской диссертации являются:

разработанное техническое решение по оптимизации контура синтеза производства метанола на действующем агрегате производительностью 450 тысяч тонн в год ООО "ТОМЕТ".

Благодаря внедрению данного решения удастся:

- снизить негативное воздействие на экологию, путём снижения количества выбросов производства аммиака с площадки ПАО "Тольяттиазот" в окружающую атмосферу за счет дополнительного дозирования углекислого газа в циркуляционный газ узла синтеза;

- оптимизировать работу реактора синтеза путем подключения в процесс получения метанола четвертой корзины с катализатором, что приведет к повышению производительности целевого продукта,

- повысить эффективность работы используемого катализатора, а именно увеличить съём метанола с 1 м³ катализатора.

Теоретическое исследование процесса, анализ показателей, влияющих на его протекание и выход готового продукта, проработка технического решения, изучение работы узла синтеза, его аппаратного оформления позволили предложить обновленную технологическую схему с указанием мест дозирования углекислого газа, рассчитать материальный баланс после внедрения данного решения.

По результатам работы была подана заявка на изобретение в ФИПС РФ (Федеральный институт патентной собственности) и получен патент RU №2698200 "Способ получения метанола".

Данный патент может быть внедрен на действующих установках производства метанола ООО "ТОМЕТ".

Список используемых источников

1. Афанасьев С.В., Сергеев С.П., Волков В.А. Современные направления производства и переработки диоксида углерода/ С.В. Афанасьев, С.П. Сергеев, В.А. Волков// Химическая техника. Межотраслевой журнал для главных специалистов предприятий. - 2016. - №11. - С.30 – 32.
2. Афанасьев С.В., Шевченко Ю.Н., Сергеев С.П. Новые технические решения для получения диоксида углерода высокого давления/ С.В. Афанасьев, Ю.Н. Шевченко, С.П. Сергеев//Вектор науки Тольяттинского государственного университета. - 2017. - №2 (40). - С.11 – 17.
3. Афанасьев С.В., Сергеев С.П. Технология получения синтез-газа паровой конверсией углеводородов/ С.В. Афанасьев, С.П. Сергеев//Химическая техника. Межотраслевой журнал для главных специалистов предприятий. - 2016. - №6. - С.30 –32.
4. Афанасьев С.В., Трофимов Д.И., Сергеев С.П. Технология переработки углекислого газа в метанол/ С.В. Афанасьев, Д.И. Трофимов, С.П. Сергеев// Химическая техника. Межотраслевой журнал для главных специалистов предприятий. - 2016. - №3. - С.41 – 43.
5. Багманова Р.Х., Дорожкин В.П. / Материальные балансы химико-технологических процессов. Методические указания. Нижнекамск, НХТИ КНИТУ, 2012. - 73 с.
6. Банди Б. Методы оптимизации. Вводный курс / Б. Банди. Пер. с англ. - М.: Радио и связь, 1988. – 128с.
7. Волков В. Н., Кордон М. Я. и др. Ресурсосберегающая технология малотоннажного производства метанола прямым окислением метана и его гомологов/ В. Н. Волков, М. Я. Кордон и др. – Пенза.: ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет», 2003.- 135 с.
8. Гапон В.П., Мирончук П.А., Пушкарев С.И. / Синтез метанола. М. Химия.

9. ГОСТ 2222-95. Метанол технический. Технические условия. - Введ. 1995-10-10. -М.: Изд-во стандартов, 2000. -16с.
10. Грицан В.И., Смирнов А.С., Майер В.В., Даут В.А., Шадрин Д.В. Получение малометанольных концентрированных растворов формальдегида // Научно-технические новости. – 2005. - №10-11. – С. 27.
11. Инструкции по технике безопасности для работающих в ОАО «ТОЛЬЯТТИАЗОТ». Тольятти 2000. 36 с.
12. Инструкция по рабочему месту оператора ДПУ отделения синтеза агрегата синтеза метанола / ООО «Томет». Тольятти, 1999. 48 с.
13. Карavaев М.М., Леонов В.Е., Попов И.Г. / Технология синтетического метанола. М. Химия. 1984. 6 с.
14. Лин Г.И. / Кинетика и механизм синтеза метанола из окислов углерода и водорода. Хим. пром – сть. 1980. 145 с.
15. Карavaев М.М., Леонов В.Е., Попов И.Г., Шепелев Е.Г. Технология синтеза метанола/ М.М. Карavaев, В.Е. Леонов, И.Г. Попов, Е.Г. Шепелев.-М.: Химия, 1984.- 240 с.
16. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия. 1973. 754 с.
17. Кузнецова И.М., Харлампиди Х.Э., Батыршин Н.Н. / Общая химическая технология. Материальный баланс химико-технологического процесса.
18. Кутепов А.М., Бондерева Т.И. / Общая химическая технология. М.:Высш.шк.,1985. 448 с.
19. Кутёпов А.М., Бондарёва Т.И, Беренгартен М.Г. / Общая химическая технология, Москва, "Высшая школа", 1990г.
20. Лавренченко Г.К., Копытин А.В., Афанасьев С.В. и др. Совершенствование производства жидкого низкотемпературного диоксида углерода в циклах среднего давления// Технические газы. 2013. №2. С.60-62.

21. Мещеряков Г.В. , Коммиссаров Ю.А. / Конверсия природного газа для совместных производств метанол-водород, метанол-аммиак. 2011г. Ст 72-76.

22. Накрохин Б.Г., Накрохин В.Б. Технология производства формалина из метанола. – Новосибирск, 1995. – 444 с.

23. Орлов А.А. (и др.). Метанол Казале: второе десятилетие успешной работы в России/ А.А. Орлов, С.А. Найденов// Тез.докл.конф. ЗАО «Инфохим», 25-27 апр. 2007 г. – Щекино.: Изд-во ЗАО «Инфохим», 2007. – С. 22-40.

24. Патент Великобритании №1159095, МПК С 07 С32/00, заявл. 18.08.65 г., опубл. 23.07.69 г.

25. Патент Великобритании №11590935, МПК С 07 С32/00, заявл. 30.04.66 г., опубл. 20.04.69 г.

26. Патент Великобритании №1259945, МПК С 07 С32/00, заявл. 08.07.69 г., опубл. 15.08.72 г.

27. Пат. 2181117 Российская Федерация, МПК С07С29/154, С07С31/04. Способ получения метанола [Текст] / А. В. Черепнова, А. А. Лендер, А. Г. Краснянская, В. А. Топчий, А. Я. Розовский, Г. И. Лин, А. И. Углова, А. П. Какичев, П. В. Овсиенко; патентообладатель Государственный научно-исследовательский и проектный институт химических технологий «Химтехнология» (УА). - № 99120250/04 ; заявл. 22.09.1999 ; опубл. 10.04.2002, Бюл. № 10.

28. Пат. 2331625 Российская Федерация, МПК⁵¹ С 07 С 31/04, С 07 С 29/151. Способ получения метанола/ В.Н. Махлай, С.В. Афанасьев, В.А. Семёнова, А.В. Макаров; заявитель и патентообладатель ОАО «Тольяттиазот».- №2006106110/04; заявл. 28.02.2006; опубл. 20.08.2008, Бюл. №45.- 7 с.

29. Пат. 2331626 Российская Федерация, МПК⁵¹ С 07 С 31/04, С 07 С 29/154. Способ получения метанола/С. В. Афанасьев. В. Н. Махлай. В. А.

Семенова и др.; заявитель и патентообладатель ОАО «Тольяттиазот».- №2007113495/04; заявл. 11.04.2007; опубл. 20.08.2008, Бюл. №23.- 6 с.

30. Пат. 2404116 Российская Федерация, МПК⁵¹С 01 В 3/38, С 07 С 31/04. Способ подготовки природного газа с получением метанола/ В.Н. Махлай, С.В. Афанасьев., А.В. Кобылин; заявитель и патентообладатель ОАО «Тольяттиазот».- №2009124361/05; заявл. 25.06.2009; опубл. 20.11.2010, Бюл. №32.- 6 с.

31. Пат. 44066 Российская Федерация, МПК⁵¹В 01 J 8/08. Реактор синтеза метанола/ В.Н. Махлай, С.В. Афанасьев, А.В. Макаров, В.А. Семёнова; заявитель и патентообладатель ОАО «Тольяттиазот».- №2004129829/22; заявл. 12.10.2004; опубл. 27.02.2005, Бюл. №6.- 5 с.

32. Патент SU 1442514 СССР, МПК⁵¹С 07 С 29/15, 31/04. Способ получения метанола/ А.Я. Розовский, Г.И. Лин, С.М. Локтев и др.;заявл. 4092944/31-04; опубл. 07.12.88, бюл. №45.

33. Петрик В.Н., Нарышкина Л.Г., Кисель Ю.И., Грицан В.И. Каталитическое получение формальдегида из метанола в условиях рецикла отходящих газов // Химическая промышленность. – 1990. - №5. – С. 10-13.

34. Попов И. Г., Воронкова Н.С., Решетняк Л.Ф. / Физико – химические основы синтеза метанола. М. Химия, 1986. 185 с.

35. Постоянный технологический регламент производства метилового спирта агрегат М1/ ООО «Томет». – Тольятти: 2016. – 401 с.


36. Промышленный катализ в газохимии/ С.В. Афанасьев, А.А. Садовников, В.Л. Гартман и др.;подобщ.ред. С.В. Афанасьева. Самара.: СНЦ РАН, 2018. – 160 с.

37. Розовский А.Я., Лин Г.И. / Теоретические основы процесса синтеза метанола. М.: Химия, 1990. 272 с.

38. Розовский А.Я./ Новые данные о механизме каталитических реакций с участием оксидов углерода. - Кинетика и катализ. Т.21, 1980, вып.1, с.97.

39. Семенова Л. В., Михайлова С. А., Куриго И. Н., Назаров Э. К., Тр. ГИАП, 1977, №44, 110-120 с.
40. Сосна М.Х., Соколинский Ю.А., Шовкопляс Н.Ю., "Теоретические основы химической технологии", 2007, 41, №6, 611-618.
41. Справочник азотчика/ под общ.ред. Е.Я. Мельникова.- М.: Химия, 1987. - 464 с.
42. Чернышев А.К., Даут В.А., Сурба А.К. (и др.) Метанол: свойства, производство, применение. Т. 1 / А.К. Чернышев, В.А. Даут, А.К. Сурба; под общ. ред. В.А. Даута.-М.: 2011. - 459 с.
43. AbdulazizAlarifi. Modeling, Analysis and Optimization of the Gas-Phase Methanol Synthesis Process:a thesis presented/University of Waterloo. Waterloo, Ontario, Canada, 2016.
44. AbdulazizAlarifi. Methanol plant design choices affect operations, costs, other equipment//Oil & Gas Journal. 1993. №91. С.53-57.
45. Zanfir M. and Gavriilidis A. (2002) An investigation of catalytic plate reactors by means of parametric sensitivity analysis. Chemical Engineering Science, vol. 57, p. 1653- 1659.
46. Zhang Y., Fei J., Yu Y. and Zheng X. (2006) Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over Cu based catalyst supported on zirconia modified γ -Al₂O₃. Energy Conversion and Management, vol. 47, p. 3360-3367.
47. Sioli G., Bianchi L., Filippi E., Zardi F. Chemical industry. 1997. No5. S.63-75

Приложение А
Патент на изобретение RU №2698200

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ	
	
ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ	
(19) RU⁽¹¹⁾ 2 698 200⁽¹³⁾ C1	
(51) МПК C07C 29/152 (2006.01) C07C 29/154 (2006.01) C07C 31/04 (2006.01) C01B 3/32 (2006.01)	
(52) СПК C07C 29/152 (2019.05) C07C 29/154 (2019.05) C01B 3/32 (2019.05)	
(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ	
<small>Статус: действует (последнее изменение статуса: 06.12.2019) Пошлина: учтена за 3 год с 05.12.2020 по 04.12.2021</small>	
<p>(21)(22) Заявка: 2018142942, 04.12.2018</p> <p>(24) Дата начала отсчета срока действия патента: 04.12.2018</p> <p>Дата регистрации: 23.08.2019</p> <p>Приоритет(ы): (22) Дата подачи заявки: 04.12.2018</p> <p>(45) Опубликовано: 23.08.2019 Бюл. № 24</p> <p>(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2331625 C2, 20.08.2008. RU 44066 U1, 27.02.2005. Г.В.Мешеряков и др. Комплексная переработка природного газа в химической промышленности. Вестник АГТУ. Сер.: Управление, вычислительная техника и информатика, 2013, N 2, 25-38. US 4235799 A1, 25.11.1980.</p> <p>Адрес для переписки: 445010, Самарская обл., г. Тольятти, ул. Жилина, 13А, кв. 14, Афанасьев С.В.</p>	<p>(72) Автор(ы): Афанасьев Сергей Васильевич (RU), Трофимов Дмитрий Игоревич (RU), Рощенко Алексей Игоревич (RU)</p> <p>(73) Патентообладатель(и): Афанасьев Сергей Васильевич (RU)</p>
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНОЛА	
<p>(57) Реферат: Настоящее изобретение относится к области основного органического синтеза, в частности к способу получения метанола. Способ заключается в подаче синтез-газа с циркуляционным газом на компримирование и контактирование в реакторе с медно-цинковым катализатором при температуре 220-290°C, с последующим охлаждением выходящего из реактора метанолсодержащего газа и отделением метанола-сырца в сепараторе. При этом на компримирование с объемной скоростью 3000-15000 ч⁻¹ подают синтез-газ состава, об. %: водород - 62,0-75,0; аргон - 0,04-0,20; азот - 0,07-3,0; метан - 0,8-4,0; оксид углерода - 7,8-20,0; диоксид углерода - 3,7-11, полученный пара-углекислотной конверсией природного газа в объемном отношении метан : диоксид углерода = (3-50):1, контактирование с катализатором осуществляют при давлении 2-12 МПа в реакторе, разделенном на две изолированные части в соотношении 3:1 по количеству секций, при этом циркуляционный газ делится на два потока, и один из двух потоков циркуляционного газа предварительно смешивают с синтез-газом перед входом в трехсекционную катализаторную зону реактора, а другой поток циркуляционного газа обогащается вводом диоксида углерода до достижения объемного отношения (5-50):(0,5-2) и пропускается через встроенный теплообменник во вторую часть реактора с одной катализаторной секцией, с последующим выделением метанола из двух технологических линий. Предлагаемый способ позволяет повысить съем метанола с единицы объема загруженного катализатора и увеличить срок службы каталитической системы. 2 ил., 1 табл., 1 пр.</p>	

Продолжение Приложения А

Изобретение относится к области основного органического синтеза, в частности к производству метанола из водорода и оксидов углерода.

Последние получают в жаростойких катализаторных трубах печей риформинга с использованием конверсии природного газа в синтез-газ $\text{CO}+\text{H}_2$. Существует три метода окислительного превращения метана в синтез-газ:

- паровая конверсия $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{CO}+3\text{H}_2$; $\Delta H = +206$ кДж/моль (1)

- парциальное окисление кислородом $\text{CH}_4+0,5\text{O}_2\rightarrow\text{CO}+2\text{H}_2$; $\Delta H = -35,6$ кДж/моль (2)

- углекислотная конверсия $\text{CH}_4+\text{CO}_2\rightarrow\text{CO}+2\text{H}_2$; $\Delta H = +247$ кДж/моль (3).

Наибольшее распространение первый и третий методы.

Известен [GB №1159095, МПК C07C 32/00, заявл. 18.08.65 г., опублик. 23.07.69 г.] способ получения метанола, включающий реакцию оксидов углерода с водородом под давлением 1,0-15,0 МПа (предпочтительно от 4,0 до 8,0 МПа), при температуре 160-300°C (предпочтительно от 190 до 270°C), объемной скорости 7000-25000 ч⁻¹ в присутствии катализатора, содержащего оксиды меди и цинка и, по крайней мере, один трудно-восстанавливаемый оксид металла второй - четвертой групп периодической системы элементов Д.И. Менделеева, выделение метанола из реакционной смеси и рециркуляцию непрореагировавших в синтезе метанола веществ. В качестве сырья применяют смесь водорода с оксидом и диоксидом углерода, в которой содержание CO_2 варьирует в интервале 1-20 об. % (предпочтительно 3-12 об. %). В синтез-газе, контактирующим с катализатором, объемное отношение водорода к сумме оксидов углерода в 1,3-3,0 раза больше стехиометрического.

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

Известен способ получения метанола [RU №2181117, МПК C07C 29/154, 31/04] контактированием газовой смеси, содержащей оксиды углерода и водород, с медьсодержащим катализатором при температуре 190-290°C, давлении 5,0-10,0 МПа и объемной скорости 4500-10000 ч⁻¹, причем исходную газовую смесь, содержащую 1,0-33,7 об. % оксида углерода, 0,3-22,5 об. % диоксида углерода при объемном отношении водорода к сумме оксидов углерода, равном 1,91-5,60, а также 0,5-50 об. % азота, последовательно пропускают через каскад проточных реакторов трубчатого типа в одну стадию, а метанол и воду отделяют после каждого реактора.

Рассматриваемый каскадный способ позволяет существенно повысить удельную производительность катализатора, однако его реализация сопряжена со значительными материальными затратами и технически сложна. Кроме того, при его осуществлении возможно существенное снижение срока эксплуатации медно-цинкового катализатора, а производительность метанольной установки пропорциональна количеству проточных реакторов.

Наиболее близким по технической сущности является способ получения метанола контактированием газовой смеси, содержащей оксиды углерода и водород, с медно-цинковым катализатором при температуре 200-290°C, давлении 5-15 МПа и объемной скорости 3000-10000 ч⁻¹, отличающийся тем, что конвертированный газ состава, об. %: H_2 - 64,0-75,5; Ar - 0,02-0,08; N_2 - 0,05-2,0; CH_4 - 1,0-3,6; CO - 10,7-19,4; CO_2 - 3,3-10,4, подаваемый с печи риформинга с объемной скоростью 800-2000 ч⁻¹, предварительно смешивают с диоксидом углерода в объемном соотношении (3-100):1 и вместе с газами циркуляции пропускают последовательно через 4 катализаторные зоны горизонтального реактора при их объемном соотношении (1,20-1,40):(0,85-0,95):(0,9-1,2):(0,9-1,1), разделенные двумя котлами и одним теплообменником, с выделением метанола по общепринятому методу [RU №2331625, МПК C07C 31/04; 29/151].

К его недостаткам следует отнести тот факт, что при прохождении синтез-газа через секции горизонтального реактора уже в первых трех устанавливается кинетическое равновесие. По указанной причине четвертая катализаторная корзина практически не влияет на производительность метанольного агрегата. Соответственно, снижается удельный съем метанола с единицы объема загруженного в реактор катализатора.

Технической задачей изобретения является усовершенствование технологической схемы получения метанола, направленное на повышение производительности агрегата метанола в расчете на единицу объема загруженного катализатора при сохранении на высоком уровне других характеристик производственного процесса.

Продолжение Приложения А

Поставленная задача достигается тем, что в предлагаемом способе метанол синтезируют контактированием газовой смеси, содержащей оксиды углерода и водород, с медно-цинковым катализатором при температуре 220-290°C, давлении 2-12 МПа и объемной скорости 3000-15000 ч⁻¹. При этом согласно изобретению, для получения газа состава, об. %: Н₂ - 62,0-75,0; Ar - 0,04-0,20; N₂ - 0,07-3,0; СН₄ - 0,8-4,0; СО - 7,8-20,0; СО₂ - 3,7-11, предварительно смешивают природный газ и диоксид углерода в соотношении (3-50):1 и подают в печь риформинга с объемной скоростью 800-2500 ч⁻¹. Образующийся синтез-газ вместе с газами циркуляции первого потока пропускают последовательно через три катализаторные зоны горизонтального реактора, разделенные двумя котлами, а во второй циркуляционный поток вводится диоксид углерода при объемном соотношении (5-50):(0,5-2), который после подогрева в теплообменнике поступает в односекционную зону каталитического реактора с выделением метанола из двух технологических линий по общепринятому методу.

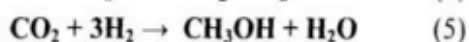
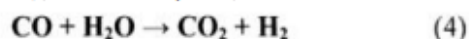
Отличительными особенностями предлагаемого способа получения метанола являются следующие:

- в качестве реактора используют аппарат горизонтального типа, разделенный встроенным теплообменником на две изолированные части в соотношении 3:1 по количеству катализаторных секций;

- конвертированный газ состава, об. %: Н₂ - 62,0-75,0; Ar - 0,04-0,20; N₂ - 0,07-3,0; СН₄ - 0,8-4,0; СО - 7,8-20,0; СО₂ - 3,7-11, синтезируется путем пропускания через реакционные трубы печи риформинга смеси природного газа и диоксида углерода, взятых в объемном соотношении (3-50):1;

- циркуляционный газ, выходящий из сепаратора после выделения метанола делится на два потока: первый смешивается с синтез-газом и направляется в часть реактора с тремя последовательно расположенными катализаторными секциями, а второй предварительно обогащается диоксидом углерода до соотношения (5-50):(0,5-2) и после подогрева газовой смеси во встроенном теплообменнике поступает во вторую часть реактора с одной катализаторной секцией.

При реализации предлагаемого технического решения было принято во внимание, что переработка синтез-газа с содержанием оксида углерода более 30 об. % и азота свыше 20 об. % - неэкономична. По указанной причине в предлагаемом способе используется синтез-газ, в котором дозировки СО и N₂ поддерживаются ниже 20 об. %, а объемное отношение Н₂/(СО+СО₂) находится в интервале от 2 до 5. Важно отметить, что для протекания последовательных реакций



с требуемой скоростью оптимальные концентрации СО и СО₂ должны находиться в интервале 5-20 об. %.

Для достижения указанной дозировки СО₂ может быть использована подпитка циркуляционного газа с повышенной концентрацией метана чистым диоксидом углерода.

Ограничение верхнего предела по СО₂ в синтез-газе объясняется возможностью протекания побочных химических реакций и, как результат, снижением количества образующегося метанола.

Для предотвращения накопления инертных в циркуляционном газе предусмотрен вывод его части из системы и сжигание в качестве топлива в печи риформинга.

Таким образом, сущностью предлагаемого технического решения является способ получения метанола пара-углекислотной конверсией природного газа в объемном отношении метан: диоксид углерода = (3-50):1 в синтез-газ состава, об. %: водород - 62,0-75,0; аргон - 0,04-0,20; азот - 0,07-3,0; метан - 0,8-4,0; оксид углерода - 7,8-20,0; диоксид углерода - 3,7-11, подаваемого затем с объемной скоростью 3000-15000 ч⁻¹ на компримирование и контактирование с медно-цинковым катализатором при температуре 220-290°C и давлении 2-12 МПа, причем синтез-газ предварительно смешивается с одним из двух потоков циркуляционного газа перед входом в трехсекционную катализаторную зону реактора, разделенного по количеству секций в соотношении 3:1, а другой поток циркуляционного газа, обогащается диоксидом углерода до достижения объемного отношения (5-50):(0,5-2) и пропускается через встроенный теплообменник во вторую часть реактора с одной катализаторной секцией, с последующим выделением метанола из технологических линий по общепринятому методу.

Продолжение Приложения А

Предлагаемый способ получения метанола реализуется следующим образом.

На фиг. 1 приведена принципиальная технологическая схема процесса, а на фиг. 2 - устройство горизонтального реактора.

Конвертированная смесь, полученная в печи риформинга из смеси природного газа и диоксида углерода, взятых в объемном отношении 5:1, подается на всас компрессора 1, охлаждается в воздушном холодильнике 2 и поступает в сепаратор 3 с целью отделения влаги. Осушенный синтез-газ компримируется до заданного давления, подогревается с циркуляционным газом потока I (указан на фиг. 2) в рекуперативных теплообменниках 4' и 4 соответственно и обе смеси поступают в горизонтальный реактор 8 в трехсекционную зону (см. фиг. 2). Поток II циркуляционного газа обогащается диоксидом углерода и направляется на дополнительный нагрев во встроенный теплообменник 12 и далее во вторую односекционную катализаторную часть реактора.

Выходящие из трехсекционной и односекционной частей аппарата метанол - содержащие газообразные продукты последовательно охлаждаются потоками синтез - газа и циркуляционного газа в рекуперативных теплообменниках 4' и 4, в воздушном холодильнике 5 и холодильнике - конденсаторе 6 и направляются в сепаратор 7 для отделения метанола - сырца.

В трехсекционной каталитической зоне реактора установлены два котла для поддержания оптимального температурного режима. Загрузка катализатора осуществляется через люки 9, подача газовых смесей в катализаторные секции регулируется задвижками 10 и клапанами 11.

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; Al₂O₃ - 10; оксиды других металлов - 2. Его объемная загрузка в секции реактора по ходу движения синтез-газа иллюстрируется следующими данными, м³:

- трехсекционная часть аппарата: первая - 29,8; вторая - 21,6; третья - 23,8;
- односекционная часть, следующая за встроенным теплообменником 12-23,8.

Подавая в нее циркуляционный газ, обогащаемый вводом диоксида углерода, удается сместить равновесие реакции (5) в сторону образования дополнительных количеств метанола. Тем самым решается важная технологическая задача, как повышение съема метанола с единицы объема загруженного катализатора.

В таблице приведены данные, получаемые по примерам осуществления предлагаемого способа. Из нее видно, что при смешении синтез-газа с циркуляционным потоком резко снижается объемная концентрация оксида углерода в газовой смеси и возрастает количество метана. По указанной причине добавление второй части диоксида углерода в циркуляционный газ смещает равновесие реакции (3) в сторону образования оксида углерода, а реакции (5) - к метиловому спирту. Этим объясняется рост производительности метанольного агрегата.

Из описания изобретения и таблицы также следует, что по заявленному техническому решению удается оптимизировать технологическую схему процесса, существенно повысить съем метанола с единицы объема загруженного катализатора, увеличить срок службы каталитической системы.

Продолжение Приложения А

Таблица. Условия и результаты синтеза метанола по примерам его осуществления.

Показатель	Прототип	Примеры	
		1	2
Количество реакторов	один	один	
Температура в реакторе, °С	240 - 250	245	
Температура на выходе из реактора, °С	266	260	262
Давление в реакторе, МПа	10,1	9,5	10,0
Объемная скорость на входе в реактор ^{**} , ч ⁻¹	4200	4100	4150
Объемное отношение Н ₂ /(СО + СО ₂) в синтез газе перед входом в компрессор	-	2,65	2,89
Состав синтез-газа на входе в компрессор, об. %:			
водород	-	69,6	71,5
оксид углерода	-	16,8	17,1
диоксид углерода	-	9,5	7,6
азот	-	0,4	0,3
вода	-	отс.	
аргон	-	0,10	0,20
метанол	-	отс.	
метан	-	не более 4	
Объем добавляемого диоксида углерода в печь риформинга вместе с природным газом, м ³ /ч	10 000 - 20 000 ^{*)}	10 000	
Объем циркуляционного газа, м ³ /ч	(270 - 340) x 10 ³	325 000	330 000
Состав газовой смеси на входе в реактор, об. % ^{*)} :			
водород	67 - 74	68,2	68,5
оксид углерода	7,1 - 14,8	5,7	5,8
диоксид углерода	5,2 - 6,8	7,6	8,0
азот	0,5 - 0,7	1,1	1,0
вода	0,05	отс.	
аргон	менее 0,05	0,07	0,08
метан	-	остальное	
Объем диоксида углерода, добавляемого в поток II циркуляционного газа, м ³	-	5 500	6 000
Прогнозируемый срок службы катализатора, лет	не менее 5	не менее 7	
Выработка метанола, тн/ч	46,4 - 57,0	62	65
Съем метанола с одного м ³ загруженного в реактор медно-цинкового катализатора, тн/ч	0,47 - 0,57	0,63	0,66

^{*)} в синтез-газ после печи риформинга

^{**)} по прототипу - в реактор; по предлагаемому способу - в изолированную трехсекционную часть реактора.

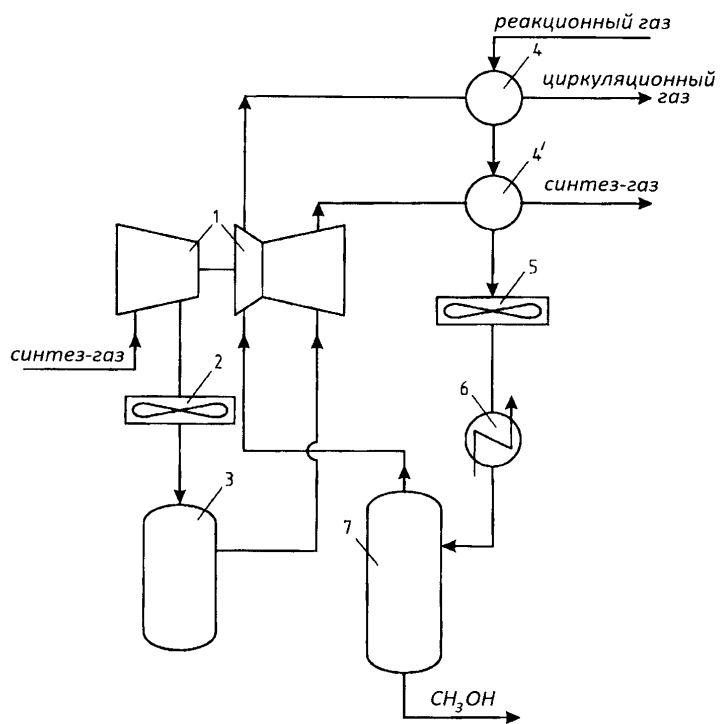
Формула изобретения

Способ получения метанола, заключающийся в подаче синтез-газа с циркуляционным газом на компримирование и контактирование в реакторе с медно-цинковым катализатором при температуре 220-290°С, с последующим охлаждением выходящего из реактора метанолсодержащего газа и отделением метанола-сырца в сепараторе, отличающийся тем, что на компримирование с объемной скоростью 3000-15000 ч⁻¹ подают синтез-газ состава, об. %: водород - 62,0-75,0; аргон - 0,04-0,20; азот - 0,07-3,0; метан - 0,8-4,0; оксид углерода - 7,8-20,0; диоксид углерода - 3,7-11, полученный пара-углекислотной конверсией природного газа в объемном отношении метан : диоксид углерода =(3-50):1, контактирование с катализатором

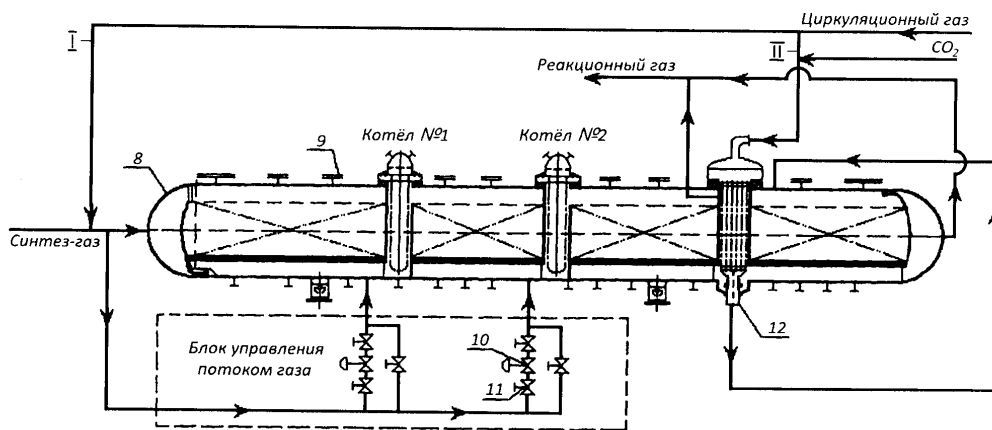
Продолжение Приложения А

осуществляют при давлении 2-12 МПа в реакторе, разделенном на две изолированные части в соотношении 3:1 по количеству секций, при этом циркуляционный газ делится на два потока, и один из двух потоков циркуляционного газа предварительно смешивают с синтез-газом перед входом в трехсекционную катализаторную зону реактора, а другой поток циркуляционного газа обогащается вводом диоксида углерода до достижения объемного отношения (5-50):(0,5-2) и пропускается через встроенный теплообменник во вторую часть реактора с одной катализаторной секцией, с последующим выделением метанола из двух технологических линий.

Продолжение Приложения А



Фиг. 1



Фиг.2