

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»  
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ  
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

## **БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

на тему «РАЗРАБОТКА УЗЛА СИНТЕЗА И ВЫДЕЛЕНИЯ  
МЕТАНОЛА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬЮ 500 ТЫС.  
ТОНН/ГОД»

по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология»  
профиль «Химическая технология органических веществ»

Студент группы ХТб - 1201 А.А. Фомова

Руководитель: к.х.н., доцент В.Е. Стацюк

**Допустить к защите:** \_\_\_\_\_

Заведующий кафедрой д.х.н., профессор Г.И. Остапенко

«\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20 г.

Тольятти 2016 г.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»  
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ  
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

Г.И. Остапенко

(подпись)

(И.О. Фамилия)

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение Бакалаврской работы

Студенту Фомовой Анастасии Александровне.

1. **Тема:** Разработка узла синтеза и выделения метанола  
производительностью 500 тыс. тонн/год.

2. **Срок предоставления законченной готовой работы** 27 июня 2016 г.

3. **Исходные данные к проекту (работе):** Мощность установки синтеза  
метанола 450 тыс. тонн/год ОАО «Тольяттиазот».

4. **Содержание текстового документа (перечень подлежащих**  
**разработке вопросов)** Теоретическая часть. Обзор по методам и  
технологическим особенностям метанола, конструктивным особенностям  
оборудования технологического процесса. Технологическая  
часть – выбор варианта для оптимизации работы узла синтеза и  
выделения метанола, расчет материального и теплового балансов на  
повышенной нагрузке, модернизация или подбор нового оборудования.  
5. **Перечень графического материала (с точным указанием**  
**обязательных чертежей)**

5.1 Химизм гидросероочистки природного газа

5.2 Химизм получения метанола

5.3 Технологическая схема узла синтеза метанола

5.4 Технологическая схема узла выделения метанола

5.5 Таблицы материального и теплового баланса

5.6 Чертеж теплообменника

6. **Дата выдачи задания на выполнение Бакалаврской работы –**  
26.02.2016г.

Руководитель выпускной  
квалификационной работы

(подпись)

В.Е. Стацюк

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

(подпись)

А.А. Фомова

(И.О. Фамилия)

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»  
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ  
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

Г.И. Остапенко

(подпись)

(И.О. Фамилия)

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ г.

**КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН**  
**бакалаврской работы**

Студента: Фомовой Анастасии Александровны

по теме: Разработка узла синтеза и выделения метанола

производительностью 500 тыс. тонн в год.

| Наименование раздела<br>работы | Плановый<br>срок<br>выполнения<br>раздела | Фактический<br>срок<br>выполнения<br>раздела | Отметка о<br>выполнении | Подпись<br>руководителя |
|--------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Введение                       | 26.02.2016                                | 26.02.2016                                   | Выполнено               |                         |
| Теоретическая часть            | 15.04.2016                                | 20.04.2016                                   | Выполнено               |                         |
| Технологическая часть          | 10.05.2016                                | 11.05.2016                                   | Выполнено               |                         |
| Расчетная часть                | 25.05.2016                                | 25.05.2016                                   | Выполнено               |                         |
| Выполнение чертежей:           | 30.05.2016                                | 1.06.2016                                    | Выполнено               |                         |
| Выполнение плакатов            | 5.06.2016                                 | 5.06.2016                                    | Выполнено               |                         |
| Заключение                     | 10.06.2016                                | 11.06.2016                                   | Выполнено               |                         |
| Предварительная<br>защита      | 15-<br>18.06.2016                         | 21.06.2016                                   | Выполнено               |                         |
| Оформление работы              | 18-<br>26.06.2016                         | 23.06.2016                                   | Выполнено               |                         |

Руководитель выпускной  
квалификационной работы

(подпись)

В.Е. Стацюк

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

(подпись)

А.А. Фомова

(И.О. Фамилия)

## АННОТАЦИЯ

Бакалаврская работа 68 с., 6 рисунков, 15 таблиц, использовано 30 источников, 6 л. графического материала.

СИНТЕЗ-ГАЗ, МЕТАНОЛ, МЕТИЛОВЫЙ СПИРТ, КОЛОННА СИНТЕЗА, МЕДИЦИНСКИЙ КАТАЛИЗАТОР, НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ, МЕТАНОЛ-СЫРЕЦ, РЕКТИФИКАЦИЯ, МЕТАНОЛ-РЕКТИФИКАТ.

Объектом исследования является установка синтеза метанола мощностью 450 тыс. тонн в год ОАО «Тольяттиазот».

Цель работы – разработка блока синтеза и выделения метанола производительностью 500 тыс. тонн в год, а задача – расчет материального и теплового балансов и разработка технологической схемы синтеза и выделения метанола.

Графическая часть выполнена на 6 листах и включает химизм процесса гидросероочистки природного газа и синтеза метанола, технологическую схему синтеза метанола – сырца, технологическую схему выделения метанола – ректификата, таблицы материального и теплового балансов, общий вид теплообменника.

В теоретической части рассмотрены физико-химические основы процесса синтеза метанола, параметры и применяемые катализаторы. Проведено описание технологических узлов синтеза и выделения нескольких компаний и реакторных систем синтеза.

Проведены расчеты материальных и тепловых балансов при работе установки на повышенной нагрузке, на основании которых был осуществлен подбор оборудования.

Бакалаврская работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 10.0 и представлена на электронном носителе.

Расчеты выполнены в программе Mathcad 14.0, графическая часть выполнена в программе КОМПАС – 3D V15.

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----|
| ВВЕДЕНИЕ .....                                                                    | 6  |
| 1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ .....                                                       | 8  |
| 1.1 Гидросероочистка природного газа .....                                        | 8  |
| 1.2 Получение синтез – газа пароуглекислотной конверсией .....                    | 10 |
| 1.3 Физико-химические основы синтеза метанола .....                               | 11 |
| 1.4 Синтез метанола .....                                                         | 14 |
| 1.4.1 Обычные промышленные процессы синтеза метанола .....                        | 15 |
| 1.4.2 Крупномасштабное производство .....                                         | 19 |
| 1.5 Выделение метанола – ректификата .....                                        | 22 |
| 1.5.1 Малозатратная дистилляция .....                                             | 23 |
| 1.5.2 Энергосберегающая дистилляция .....                                         | 24 |
| 2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....                                                      | 25 |
| 2.1 Характеристика сырья и готового продукта .....                                | 25 |
| 2.2 Разработка и описание аппаратурно-технологической схемы<br>производства ..... | 28 |
| 2.2.1 Синтез метанола .....                                                       | 28 |
| 2.2.2 Ректификация метанола.....                                                  | 31 |
| 3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ .....                                                           | 37 |
| 3.1 Материальный расчет стадии синтеза метанола.....                              | 37 |
| 3.2 Технологический расчет реактора синтеза метанола.....                         | 46 |
| 3.3 Тепловой расчет .....                                                         | 46 |
| 3.4 Расчет теплообменника .....                                                   | 53 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....                                                                  | 59 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....                                            | 60 |
| ПРИЛОЖЕНИЯ .....                                                                  | 63 |

## ВВЕДЕНИЕ

Метанол (метиловый спирт) является одним из важнейших продуктов органического синтеза. Основными областями применения метанола в органическом синтезе являются следующие:

1. Синтез формальдегида и его производных (муравьиная кислота, диоксаны, изопрен)
2. Синтез уксусной кислоты
3. Синтез энергонасыщенных и высокооктановых соединений (диметиловый эфир, метил-трет-бутиловый и метил – изоамиловый простые эфиры)
4. Синтез сложных эфиров – мономеров (метилакрилат, метилметакрилат, метилтерефталат)
5. Синтез различных метиламинов (реактивная техника)
6. Применение метанола в качестве горючего компонента в двигателях внутреннего сгорания
7. Применение метанола в качестве растворителя в тонком органическом синтезе (производство лекарственных, косметических средств и красителей)

Одним из первых способов получения метанола является сухая перегонка древесины. Все современные способы получения метанола базируются на технологиях, связанных с конверсией метана в синтез – газ с последующим превращением последнего в метанол. Процессы синтеза метанола протекают при повышенных давлениях в присутствии твердых катализаторов, природа которых в значительной мере и определяет рабочее давление процесса и механизм реакции синтеза.

В Российской Федерации крупнейшими производителями метанола являются ОАО «Метафракс» (г. Губаха), ООО «Сибметакхим» (г. Томск),

ОАО «Тольяттиазот», ОАО «Акрон» (г. Великий Новгород), ОАО «Щекиноазот» (г. Щекино) и др.

По данным 2014 года ОАО «Тольяттиазот» входит в тройку основных производителей метанола в России. Мощность производства метанола составляет 450 тыс. тонн в год [1].

## 1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 1.1 Гидросероочистка природного газа

Исходным сырьем для получения метанола является природный газ (метан). Обычно в нём присутствуют серосодержащие соединения (меркаптаны, сероводород и сульфиды, тиофены и др.), которые, в свою очередь, являются ядами для катализаторов дальнейшей конверсии метана и синтеза метанола.

Очистка природного газа от соединений, содержащих серу, осуществляется в две стадии. Первой стадией является каталитическое гидрирование серосодержащих соединений на алюмокобальтмолибденовом катализаторе [1], которое протекает при температуре не более 400 °С и давлении не более 3,4 МПа, с образованием сероводорода. К катализаторам гидрирования предъявляются следующие требования:

- Высокая активность;
- Высокая селективность;
- Относительно высокая продолжительность работы (пробег).
- Термостойкость (продолжительность работ без спекания);
- Высокая механическая прочность;
- Стойкость к действию контактных ядов;
- Малая стоимость.

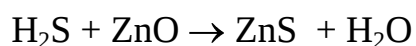
В состав катализатора входят: собственно каталитические вещества; промоторы, способствующие увеличению активности катализатора; носители-вещества, на которые наносится каталитическая контактная масса. Катализатор гидрирования состоит из окиси кобальта (CoO) и окиси молибдена (MoO<sub>3</sub>), нанесенный на окиси алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Катализатор

загружается в окисной форме, его высшая активность достигается после сульфидирования, когда часть окиси молибдена и кобальта переходит в сульфиды –  $\text{MoS}_2$  и  $\text{CoS}_2$ . Активной частью катализатора является сульфид молибдена ( $\text{MoS}_2$ ), а промотором и веществом, препятствующим спеканию катализатора, является окись кобальта ( $\text{CoO}$ ). Основные реакции процесса гидросероочистки [1]:

- $\text{RSH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{RH} + \text{H}_2\text{S}$
- $\text{R}-\text{S}-\text{R}' + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{RH} + \text{H}_2\text{S} + \text{R}'\text{H}$
- $\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}' + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{RH} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{R}'\text{H}$
- $\text{COS} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{S}$

где:  $\text{R}, \text{R}'$  – углеводородные радикалы.

Следующая ступень заключается в химической адсорбции образовавшегося сероводорода твердым поглотителем в виде  $\text{ZnO}$  с образованием сульфида цинка и воды [1]:



$\text{ZnO}$  частично вступает в реакцию с непрореагировавшими углеводородами содержащими серу [1]:

- $2\text{ZnO} + \text{CS}_2 = 2\text{ZnS} + \text{CO}_2$
- $\text{ZnO} + \text{COS} = \text{ZnS} + \text{CO}_2$
- $\text{ZnO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{SH} = \text{ZnS} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

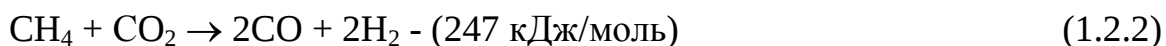
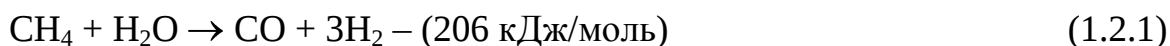
Равновесие этих реакций смещается в сторону образования сульфида цинка  $\text{ZnS}$ . После двухстадийной сероочистки, сырье имеет остаточное содержание сернистых соединений не более 0,2 ppm и далее поступает на стадию конверсии метана [1].

## 1.2 Получение синтез – газа парокислотной конверсией

Основным методом переработки метана на ОАО «Тольяттиазот» является парокислотная конверсия. Для этого, обессеренное сырье с температурой 360 – 400 °С и давлением 1,2 – 3,4 МПа сначала смешивается с паром среднего давления. Затем, чтобы достичь синтез – газу более сбалансированного состава водород/углерод для синтеза метанола, в смесь природный газ/пар вводят двуокись углерода. Затем смешанное сырьё нагревается в блоке теплоизолирующей аппаратуры (БТА) конвективной печи до 530 – 590 °С и поступает в каталитические трубы (зона катализа), где осуществляется конверсия смеси до синтез – газа [1].

Парокислотная конверсия метана проводится в трубчатой печи риформинга при температуре 880 °С и давлении 2,4 МПа. Печь риформинга – это прямоугольная конструкция, которая включает в себя вертикально поддерживаемые трубы, заполненные никелевым катализатором. В ней происходит преобразование исходного сырья в смесь оксида углерода, диоксида углерода, водорода, метана и воды [2].

В процессе конверсии метан окисляется водяным паром и двуокисью углерода по следующим реакциям [2]:



На выходе из трубчатой печи риформинга, состав обычно близок к равновесному и зависит от температуры на выходе установки, мольных соотношений пар/углерод и давления [5]. Если количество подаваемого в установку пара недостаточно, то протекают побочные реакции с образованием углерода. Основными веществами, образующимися в

процессе пароуглекислотной конверсии, являются  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  и твердые отложения углерода.

Отложение углерода неблагоприятно сказывается на катализаторе. Сначала он дезактивирует катализатор, затем вызывает разрушение его гранул и приводит к частичной или полной блокировке реакционного потока в слое катализатора, который заполняет трубное пространство. В итоге возникают участки локального перегрева. Перегрев труб возникает вследствие неравномерного распределения потока в слое катализатора. Поэтому процесс конверсии метана необходимо осуществлять на незауглероживаемом катализаторе, что особенно важно при получении синтез – газа с низким соотношением водород/окись углерода.

Предотвращение отложения углерода на гранулах катализатора является одной из наиболее существенных проблем стадии конверсии.

Данная реакция приводит к отложению тонкодисперсного углерода на поверхности гранул катализатора при повышенном парциальном давлении оксида углерода. Данные отложения снижают активность катализатора. К выпадению тонкодисперсного углерода в порах катализатора и механическому разрушению гранул приводит снижение соотношения пар/газ менее 2,0. Следовательно, очень важно, чтобы на всех стадиях подачи исходного сырья обеспечивался достаточный избыток пара [5].

### 1.3 Физико-химические основы синтеза метанола

Реакция образования метанола из оксида углерода (II) и водорода протекает с выделением тепла и уменьшением объема [3]:



Но, в 1973 – 75 гг. учеными Института нефтехимического синтеза РАН им. А.В. Топчиева был предложен и экспериментально доказан

принципиально новый механизм образования метанола из оксидов углерода и водорода [4]:



Согласно ему на оксидных катализаторах метанол образуется только из диоксида углерода и водорода (1.3.3). Диоксид может находиться в исходной газовой смеси и/или образовываться при конверсии монооксида углерода водяным паром (1.3.2). При этом наблюдается рецикл по воде: вода образуется в реакции (1.3.3) и расходуется в (1.3.2).

Совокупность этих реакций может быть представлена схемой [3]:



Особенностью данной схемы является окислительно-восстановительный характер синтеза метанола и его цикличность. Процесс протекает благодаря переносу кислорода молекулами воды между оксидами углерода. А образующаяся вода по реакции (1.3.3), потребляется на стадии конверсии CO (1.3.2). Следовательно, образование метанола из CO и H<sub>2</sub> происходит только через промежуточную стадию конверсии CO водяным паром в CO<sub>2</sub>.

Но, вместе с тем, предложенная схема (1.3.4) не является универсальной и, по – видимому, не реализуется на металлических катализаторах (Ni, Co, Pt, Fe и др.).

Таким образом, для наиболее важных медьсодержащих катализаторов, используемых в промышленности, и для газовых смесей H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> самого разного состава (т.е. от смеси с преобладанием CO, до смеси не содержащей CO) доказано, что синтез метанола протекает по одному и тому же механизму, описанному выше. Поэтому в качестве сырья могут использоваться газовые смеси (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>) самого разного состава.

При работе на низкотемпературных медьсодержащих катализаторах давление поддерживается в пределах 5 – 10 МПа, температура процесса 210 – 280 °С, мольное соотношение  $\text{H}_2:\text{CO} = (5 - 7):1$ . Обязательным условием для успешной работы данных катализаторов является присутствие в газовой смеси диоксида углерода примерно 2 – 5 % (об.). Это необходимо для поддержания активности низкотемпературных катализаторов.

Основным механизмом для дезактивации катализатора синтеза метанола является отравление медьсодержащих катализаторов примесями серы и хлоридов, содержащихся в исходном газе. Любой компонент в подаваемом газе, который вступает в реакцию с медью, действует как яд. Содержание серы в синтез-газе (или циркуляции азота) в виде сероводорода, должно быть меньше, чем 0,05 объемных ppm. Если содержание серы на катализаторе, превышает 0,8 % (масс.), то он полностью дезактивируется.

Хлор в любой форме, такой как  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ , или  $\text{R-Cl}$ , является сильным ядом для катализатора синтеза метанола [4]. Хлорид меди быстро спекается, что снижает площадь активной поверхности меди в катализаторе. Хлор должен быть полностью исключен из системы. Его содержание в синтез-газе должно быть на не выявляемом уровне. Хлориды, содержащиеся на катализаторе более чем 500 ppm по массе, полностью его дезактивируют.

Кроме того, твердые частицы, такие как пыль, содержащаяся в исходном веществе и следы металлов, физически блокируют поверхность катализатора и могут привести к преждевременной дезактивации катализатора. Железо и другие тяжелые металлы, также блокируют активные центры катализатора, тем самым снижая его активность. Никель тоже негативно влияет на производительность катализатора. Следует избегать любых остатков смазочного масла, так, как хорошо известно, что

эти тяжелые углеводороды обладают деактивирующим воздействием на катализаторы синтеза метанола [4].

В меньшей степени, катализатор деактивируется изменениями в кристаллах меди, вызванных тепловым воздействием. Спекание приводит к образованию крупных кристаллитов меди. Даже при отсутствии ядов катализаторы синтеза метанола претерпевают сравнительно быструю дезактивацию. Более одной трети активности теряется в течение первых 1000 часов работы [3, 4]. На практике, общий срок службы промышленного катализатора должен быть не менее 4 лет, но иногда может быть заявлено и до 8 лет [4].

#### 1.4 Синтез метанола

Для начала исходный синтез-газ после очистки компримируют до нужного давления многоступенчатыми поршневыми компрессорами или центробежными компрессорами [5]. В синтезе низкого давления для компримирования синтез-газа и возврата циркуляционного газа обычно применяют центробежные нагнетатели с паротурбинным приводом.

Компания «Imperial Chemical Industries» (ICI) впервые осуществила процесс синтеза метанола при низком давлении (НД) в 1966 г. Этот процесс произвел революцию в промышленном процессе производства метанола [6].

Основные реакции синтеза являются сильно экзотермическими и теплота реакции должна мгновенно удаляться из слоя катализатора. Поскольку реакция приближается к равновесной, общая скорость реакции становится нулевой (из – за нежелательных побочных продуктов, образуется менее чистый метанол). Следовательно, горячий равновесный реакционный газ должен быть охлажден и частично переработан для того, чтобы восстановить приемлемую конверсию. Это может быть достигнуто

путем различных конструкций реакторов синтеза метанола и линий рецикла.

Промышленные конструкции реакторов работают в соответствии со следующими принципами:

- Закалочные реакторы (как правило, адиабатические системы с многослойным охлаждением)
- Адиабатические реакторы, соединенные последовательно (как правило, с косвенным охлаждением)
- Реакторы с кипящей водой (бойлерного типа)
- Реакторы с газовым охлаждением

#### 1.4.1 Обычные промышленные процессы синтеза метанола

К этим процессам относятся те, которые имеют производительность до 3000 тонн метанола в сутки. Данные процессы рассмотрены на примерах нескольких компаний.

##### 1.4.1.1 Компания «Lurgi»

В 1970-е годы, «Lurgi» разработала квазиизотермический процесс. Эта обычная конструкция включает в себя те же основные шаги, что и компания ICI [7]. Однако, эти процессы отличаются главным образом конструкцией реактора и способом съема тепла. Ключевым компонентом процесса «Lurgi» является трубчатый реактор, сравнимый с теплообменником, трубы заполнены катализатором, а межтрубное пространство – паром. Экзотермический характер реакции используется, для выработки пара высокого давления для привода рециркуляционного компрессора, или на экспорт пара высокого давления.

Вследствие изотермической работы, в среднем слое катализатора температура реакции ниже, чем в адиабатическом преобразователе. Благодаря чему при изотермическом режиме уменьшается количество

побочных продуктов и увеличивается срок службы катализатора. На рис. П.А.1 показана схема этого процесса.

Синтез-газ превращается в метанол по каталитически индуцированной реакции с водяным охлаждением.

Давление синтез-газа на выходе из печи приблизительно 3,5 МПа. Пар высокого давления, и пар среднего давления, образующиеся в технологическом процессе, используются в качестве привода для паровых турбин. Газ риформинга из конечного сепаратора, сжимается компрессором синтез-газа до требуемого давления контура синтеза метанола. Компримированный синтез-газ и рециркуляционный газ из компрессора идут на экстракцию/конденсацию, с использованием перегретого высокого давления пара для движения турбины. Рециркуляционный газ перед входом в реактор синтез-газ предварительно нагревается в промежуточном теплообменнике до 220 °С.

Помимо метанола и воды, пара, образующийся на выходе из реактора газ содержит непрореагировавшие  $H_2$ ,  $CO$  и  $CO_2$ ; инертные газы, такие как  $CH_4$  и  $N_2$ ; и некоторые побочные продукты реакции (миллионные доли). Для того чтобы отделить  $CH_3OH$  и  $H_2O$  от газов, смесь на выходе из реактора охлаждают примерно до 40 °С. Газ сначала охлаждается в воздушном холодильнике, затем в водяном холодильнике. Помимо метанола и воды, конденсированный метанол – сырец содержит растворенные газы и примеси.

Разделение метанола – сырца от непрореагировавших газов происходит в сепараторе. Метанол – сырец из сепаратора подвергается дистилляции, где чистый метанол отделяется от воды и других примесей. Большая часть газа возвращается обратно в реактор синтеза через компрессорный блок рециркуляционного газа с целью достижения высокой конверсии. Небольшое количество изымается в виде

продувочного газа, чтобы избежать ненужного накопления инертных веществ в контуре.

Большая часть продувочного газа направляется в процесс генерирования синтез-газа. Небольшое количество продувочного газа используется на стадии гидрирования природного газа для обессеривания. Во время запуска и остановки, очищенный газ направляется на факел. Сырой метанол направляется на перегонку для получения чистого метанола.

#### 1.4.1.2 ОАО «Тольяттиазот»

Агрегат производства метанола был разработан по проекту фирмы «Метанол Казале». Для проекта данного агрегата характерны два основных момента:

- новая горизонтальная колонна синтеза, которая не требует больших затрат (включая монтаж), с оптимальным распределением температуры и выработкой пара [11];
- низкие капитальные затраты, благодаря компактной планировке агрегата.

Агрегат подразделен на четыре основные технологические стадии [12]:

1. Блок подготовки, который включает гидросероочистку (удаление серы из природного газа) и отделение риформинга (получение синтез-газа)
2. Блок компрессии, где происходит сжатие синтез-газа, смешивание с рециркуляционным газом и направление его в контур синтеза.
3. Блок синтеза, где в горизонтальной колонне синтеза происходит образования метанола и пара, который подается во второй кипятильник ректификационной колонны.
4. Блок дистилляции, где полученный в блоке синтеза метанол-сырец подвергается двухстадийной ректификации. В первой колонне

удаляются легкие фракции, а во второй удаляются более тяжелые фракции и вода.

Горизонтальный реактор, разработанный фирмой «Метанол Казале» представляет собой конструкцию с промежуточным охлаждением. Важными характерными особенностями данного реактора являются [12]:

- простота механической конструкции: катализаторные корзины уже сами по себе являются пустыми контейнерами;
- наличие съемных теплообменников, что способствует более легкому ремонту и обслуживанию;
- благодаря поперечному расположению катализатора вместо аксиального наблюдаются низкие перепады давления;
- максимальное использование внутреннего объема колонны синтеза;
- катализатор может заполнить более чем 80 % объема сосуда, обеспечивая компактность и низкую стоимость установки;
- возможность получать пар с давлением до 2 МПа;
- упрощена система трубопроводов пар/котловая питательная вода, поскольку паросборники можно размещать очень близко от колонны;
- колонна и связанное с ней оборудование (котлы и паросборники) расположены на нулевой отметке и др.

В колонне синтеза установлены четыре катализаторные корзины, промежуточные теплообменники и котлы [12].

Каждая катализаторная корзина состоит из:

- решетки, которая покрыта проволочной сеткой с целью удерживания катализатора; она фиксируется стенками аппарата и центральной опорой.
- двух стенок, обеспечивающих боковое удержание катализатора на концах полки;
- защитного экрана в виде секторов, размещенного сверху катализатора;

- вертикального цилиндрического контейнера, включающего теплообменник, вставленный непосредственно в стенку, которая разделяет две последовательные полки.

Горизонтальное расположение, разработанное фирмой «Метанол Казале», основано на принципе модульной конструкции, где можно просто изменять количества полок и средства, используемые для охлаждения газа между ними. Например, нетрудно спроектировать колонну с двумя, тремя или четырьмя катализаторными полками, где промежуточное охлаждение может производиться котлами утилизаторами, подогревом природного газа или другими способами. Гибкость проекта и простота конструкции обеспечивают экономичность установки [12].

#### 1.4.2 Крупномасштабное производство

##### 1.4.2.1 Система реакторов «Lurgi»

В крупномасштабных производствах (производительность выше 3000 тонн метанола в сутки), реакция разбивается на два этапа конверсии (рис. П.Б.1). Как в обычном промышленном синтезе, газ сжимается до выбранного давления (5-10 МПа) с помощью компрессора, подогревается до необходимой температуры и отправляется на вход первого реактора. Он представляет собой квазиизотермический реактор кипящего типа (реактор с водяным охлаждением) с катализатором в трубах [13].

Реакционный газ, поступающий в преобразователь, обладает очень высокой реакционной способностью, поэтому следует избегать перегрева катализатора.

На втором этапе, преобразованный реакционный газ подается в реактор с газовым охлаждением. Конвертированный газ направляется в межтрубную зону аппарата, которая заполнена катализатором [13]. Тепло реакции используется для предварительного нагрева газа на входе первого преобразователя метанола. На выходе из реактора газ охлаждается, сырой

метанол отделяется и направляется на очистку в секцию ректификации. Непрореагировавший газ сжимается и возвращается. Часть непрореагировавшего газа продувается из узла, чтобы избежать накопления инертных газов в системе.

Как видно из рис. П.Б.1, газовая смесь направляется из первого реактора без какого-либо охлаждения в поток второго реактора. Холодный подаваемый газ для реактора, направляется через трубки в противоток с реагирующим газом. Таким образом, температура реакции непрерывно уменьшается по пути реакции в реакторе с газовым охлаждением (рис. П.Б.1), и термодинамическое равновесие поддерживается на всем слое катализатора.

Поскольку свежий синтез-газ подается только в первый реактор, каталитические яды не могут попасть во второй реактор. В сочетании с низкими рабочими температурами, это приводит к очень длительным срокам службы катализатора. Кроме того, если выход метанола в водоохлаждаемом реакторе снижается за счет снижения активности катализатора, температура на входе в реактор с газовым охлаждением будет расти, в результате будет происходить улучшение кинетики реакции и, следовательно, повышенный выход метанола во втором реакторе.

Таким образом, газ подогревается в газоохлаждаемом реакторе, проходит в реактор с водяным охлаждением, где и происходит реакция. Затем нагретый технологический газ возвращается в газоохлаждаемый реактор, где при менее интенсивных условиях реакция заканчивается. Основные преимущества комбинированной системы реактора:

- Высокая эффективность преобразования синтез – газа
- Высокая энергоэффективность
- Низкие капитальные затраты.

#### 1.4.2.2 Реакторная система «МНІ»

Реактор представляет собой простой двойной трубчатый теплообменник (рис. П.Б.2). Катализатор размещен в кольцевом пространстве между внутренней и наружной трубами. Исходный газ поступает по внутренней трубе, посредством гибких трубок, подключенных к низу аппарата, и далее проходя через внутренние трубки, нагревается. Затем газовая смесь вводится сверху вниз в слой катализатора, находящийся в кольцевом пространстве. Катализаторный слой охлаждается снаружи двойной трубы котловой водой и газом, подаваемым из внутренних трубок. Метанол и непрореагировавший газ выходит через нижнее выпускное отверстие.

Температурный режим отличается от режима в квазиизотермическом реакторе. Температура слоя катализатора выше вблизи входа в реактор, но постепенно снижается к выходу, посредством теплообмена с подаваемым газом. Это означает, что газ идет по линии максимальной скорости реакции (когда концентрация метанола находится в зависимости от температуры), по крайней мере, на протяжении некоторого времени, давая высокую степень конверсии за один проход. Компания утверждает, что к другим основным достоинствам сукперконвертера необходимо добавить безопасную работу и высокий уровень механической стабильности.

#### 1.4.2.3 Конструкция реактора компании «Метанол Казале»

«Метанол Казале» (Швейцария) улучшила так называемый ромбовидный или реактор синтеза «ICI-типа», состоящий из одного слоя катализатора, в котором расположены «ромбовидные» распределители для охлаждения газов [12]. Однослойный вариант был заменен несколькими наложенными друг на друга слоями катализатора, расположенных на некотором расстоянии друг от друга. Теплообменными поверхностями являются пластины, а не трубки, и катализатор находится за пределами

охлаждающих пластин. Также возможно сочетание различных охлаждающих жидкостей. Конвертер обеспечивает очень эффективное смешивание [12], что позволяет достичь разброса температуры на входе следующего слоя всего несколько градусов. Это устраняет горячие точки внутри слоя и обеспечивает возможность его работы при очень низких температурах на входе.

Согласно «Казале», новая конструкция имеет следующие основные характеристики:

- В разных участках каталитического слоя можно независимо регулировать отвод тепла. Таким образом, реактор может работать при температурном режиме в соответствии с самой высокой скоростью реакции.
- Не требуется трубных решеток. Тепло может быть удалено непосредственно из слоя катализатора.
- Охлаждающая жидкость, протекающая внутри пластин, может быть свежим конвертированным газом, водой или другим жидким теплоносителем.

### 1.5 Выделение метанола – ректификата

Сырой метиловый спирт, получаемый в процессе синтеза метанола, содержит воду, растворенные газы, и некоторое количество нежелательных, но неизбежных побочных продуктов, которые имеют или более низкие или более высокие точки кипения, чем у метанола. Целью ректификации, является удаление этих примесей, для достижения желаемой чистоты метанола в соответствии с ГОСТ [18].

Это достигается в трех следующих этапах процесса. Во-первых, растворенные в сыром метаноле газы (например,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) приводятся в движение, простым его испарением в расширительном газовом сосуде при низком давлении. Затем, происходит удаление легких

фракций (например, простые эфиры, формиаты, альдегиды, кетоны) и остальных растворенных газов в ректификационной колонне. Затем, удаление тяжелых фракций (этанол, высшие спирты и вода).

«Lurgi» предлагает две основные концепции ректификации [20]: малозатратная двухколонная ректификация и энергосберегающая перегонка, включающая три колонны. Чистота метанола остается неизменной, в то время как чистый выход и потребление пара зависит от концепции перегонки.

#### 1.5.1 Малозатратная дистилляция

Двухколонная ректификация предназначена для снижения инвестиционных затрат, имея более высокую потребность в энергии. Принципиальная технологическая схема двухколонной дистилляции показана на рис. П.В.1.

Сырой метанол подается в колонну предварительного испарения, где удаляются низкие побочные продукты кипения. Легкие фракции собираются сверху с большим объемом паров метанола. Пары из верхней части колонны передаются в колонну предварительной конденсации, где пары метанола конденсируются, и далее направляется в сборник сырца.

Несконденсировавшиеся легкие фракции выводятся с верхней части сосуда в охладитель для отходящих газов, который служит для конденсации остаточных паров метанола из вентиляционных газов. Сконденсированный метанол собирается в сборник, в то время как легкие фракции отводятся.

Легкокипящие фракции вместе с расширительным газом, насыщенные водой и метанолом, отводятся и могут быть использованы в качестве топливного газа. Метанольный конденсат удаляется из сосуда и направляется через флегмовый насос обратно в верхнюю тарелку колонны предварительного испарения.

Конечный продукт, стабилизированный метанол, подается в колонну отгонки тяжелых фракций. Цель этой колонны – удалить из метанола воду и другие тяжелые компоненты. В верхней части колонны собирается чистый метанол, в то время как вода, содержащая следы этанола и высших спиртов, выгружается из нижней части колонны при помощи насоса и охладителя. Пары метанола перемещаются в воздухоохладитель, который дополнительно охлаждается охлаждающей водой, а затем собираются в емкости. Часть метанола перекачивается обратно в виде флегмы в верхнюю часть колонны, в то время как остальная часть направляется на склад чистого метанола.

#### 1.5.2 Энергосберегающая дистилляция

Принцип дистилляции остается неизменным, но колонна отгонки тяжелых фракций разделена на две отдельные колонны, одна работает при повышенном давлении, а другая при атмосферном давлении. Типичная схема процесса ректификации показана на рис. П.В.2. Чистый метанол собирается наверху в обеих колоннах, каждая из которых отгоняет около 40-60 % продукта. Кипятильник колонны атмосферного давления использует тепло от воздушных паров колонны повышенного давления, которые конденсируются одновременно. Это значительно снижает спрос на энергию для нагревания колонны отгонки тяжелых фракций примерно на 35 %.

## 2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Характеристика сырья и готового продукта

Сырьём для производства метанола являются – CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>.  
Основные показатели сырья [5, 21].

Таблица 2.1.

Основные показатели сырья

| Наименование показателя                | CO      | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> |
|----------------------------------------|---------|-----------------|----------------|
| Молярная масса, г/моль                 | 28,01   | 44,01           | 1,008          |
| Плотность при 0 °С, кг/см <sup>3</sup> | 1,250   | 1,9768          | 0,090          |
| Температура плавления, °С              | –205    | -78             | - 259,1        |
| Температура кипения, °С                | –191,5  | -57             | -252,8         |
| Энтальпия образования, кДж/моль        | -393,51 | -241,81         | 0              |

Краткая характеристика сырья:

1. Окись углерода (оксид углерода(II), угарный газ) — бесцветный газ без вкуса и запаха. Очень ядовит, при попадании в организм растворяется в гемоглобине крови, вызывая кислородное голодание. При содержании 0,08 % CO во вдыхаемом воздухе человек чувствует головную боль и удушье. При повышении концентрации до 0,32 % возникает паралич и потеря сознания (смерть наступает через 30 минут). При концентрации выше 1,2 % сознание теряется после двух—трёх вдохов, человек умирает менее чем через 3 минуты [25].

2. Двуокись углерода (оксид углерода (IV), углекислый газ)— бесцветный газ (в нормальных условиях), кисловатого вкуса, без запаха. Оказывает раздражающее воздействие на кожу и слизистые оболочки, вызывает головную боль, повышенную сонливость и общую слабость. В больших концентрациях вызывает удушье [25].

3. Водород – бесцветный газ без вкуса и запаха. Лишь в очень высоких концентрациях вызывает удушье, вследствие уменьшения нормального давления кислорода. В жидком состоянии водород, при попадании на кожу может вызывать обморожение [25]. Водород при смеси с воздухом образует взрывоопасную смесь — так называемый гремучий газ. Наибольшую взрывоопасность имеет при объёмном отношении водорода воздуха приближённо 2:5.

К метанолу-ректификату предъявляются высокие регламентируемые требования [8]. По физико-химическим показателям технический метанол должен соответствовать нормам, указанным в таблице [8].

Таблица 2.2.

## Физико-химические показатели технического метанола

| №<br>пп. | Наименование показателя                                                                    | Норма для марки                                                 |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| 1        | 2                                                                                          | 3                                                               |
| 1        | Внешний вид                                                                                | Бесцветная прозрачная<br>жидкость без<br>нерастворимых примесей |
| 2        | Плотность, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>                                                      | 0,791 – 0,792                                                   |
| 3        | Температурные пределы<br>Предел кипения, °С<br>99% продукта перегоняется в пределах,<br>°С | 64 – 65,5<br>0,8                                                |
| 4        | Массовая доля воды, %                                                                      | 0,05                                                            |

Продолжение таблицы 2.2.

| 1  | 2                                                                     | 3                                                        |
|----|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| 5  | Массовая доля свободных кислот в перерасчете на муравьиную кислоту, % | 0,0015                                                   |
| 6  | Массовая доля альдегидов и кетонов в перерасчете на ацетон, %         |                                                          |
| 7  | Массовая доля летучих соединений железа в перерасчете на железо, %    | 0,00001                                                  |
| 8  | Испытания с перманганатом калия, мин                                  | 60                                                       |
| 9  | Массовая доля аммиака и аминсоединений в перерасчете на аммиак, %     | 0,00001                                                  |
| 10 | Массовая доля хлора, %                                                | 0,0001                                                   |
| 11 | Массовая доля серы, %                                                 | 0,0001                                                   |
| 12 | Массовая доля нелетучего остатка после испарения, %                   | 0,001                                                    |
| 13 | Смешиваемость с водой                                                 | Смешивается с водой без следов помутнения и опалесценции |
| 14 | Массовая доля этилового спирта, %                                     | 0,1                                                      |

Метанол по степени воздействия на организм человека относится к умеренно опасным веществам (3-й класс опасности).

Может накапливаться в организме. При попадании на кожу метанол обезжиривает ее, могут появиться трещины и раздражения. Симптомы отравления – головная боль, головокружение, тошнота, рвота, боль в желудке, общая слабость, раздражение слизистых оболочек, мелькание в глазах, а в тяжелых случаях - потеря зрения и смерть. При приеме внутрь уже 30 мл метанола может наступить смерть. Хотя часть принятого метанола и выводится при выдыхании, но остающееся количество медленно окисляется в формальдегид, который затем быстро окисляется в муравьиную кислоту, которая накапливается в организме, приводя к нарушению кислотно – щелочного равновесия. Характерным для отравления метанола является поражения зрительного нерва [26].

## 2.2 Разработка и описание аппаратурно-технологической схемы производства

### 2.2.1 Синтез метанола

Синтез - газ с температурой 20 – 64 °С и давлением не более 2,0 МПа, поступает на всас двухступенчатого компрессора 1. Состав исходной смеси, поступающей, в колонну синтеза следующий:  $\text{CH}_4$  - 12,12 %;  $\text{H}_2$  - 80,37 %;  $\text{N}_2$  - 0,72 %;  $\text{CO}$  - 3,53 %;  $\text{CO}_2$  - 2,85 %;  $\text{H}_2\text{O}$  - 0,02 %;  $\text{CH}_3\text{OH}$  - 0,39 %

Температура нагнетания 1-ой ступени компрессора синтез-газа не более 162 °С. Откуда синтез-газ поступает в воздушный холодильник 3, температура на выходе снижается до 40 °С. Синтез-газ из воздушного холодильника 3 поступает в сепаратор 4, который оснащен змеевиком обогрева куба паром низкого давления. Далее отделившийся газовый

конденсат поступает в отпарную колонну 5, откуда жидкая фаза отправляется на водоподготовку, а газ отправляется на отдувку. Газовая смесь из сепаратора 4 возвращается на вторую ступень компрессора и смешивается с газовой смесью, поступающей со второй ступени компрессора 1 и с циркуляционным газом.

Синтез-газ с температурой 40 °С поступает на всас второй ступени компрессора 1. Сжатый газ на нагнетании 2-ой ступени компрессора 1 с температурой не более 150 °С (макс. 180 °С) смешивается с циркуляционным газом, и нагревается в теплообменнике 2. На входе в газовый теплообменник 2 установлены: автоматический газоанализатор, который определяет состав газа; расходомер; регулирующий клапан дистанционного управления. На выходе из межтрубного пространства теплообменника 2 синтез-газ нагревается встречным потоком выхода синтез-газа из колонны 6 до температуры 210 °С. Выбран горизонтальный цилиндрический стальной аппарат с четырьмя полками, которые заполнены таблетированным катализатором размерами 5x5мм. Температурный режим реактора поддерживается котлами-утилизаторами, расположенными между слоями катализатора.

Техническая характеристика реактора [27,29]: диаметр внутренний – 4400 мм; длина общая – 17500 мм; объем катализатора – 140 м<sup>3</sup>; производительность 1м<sup>3</sup> катализатора СНМ-3 по метанолу-ректификату составляет 15 т/сут.

На выходе из теплообменника 2 установлены: датчик температуры; байпасный клапан – служит для пуска колонны синтеза и регулировки температуры на входе в колонну синтеза 6; регулирующий клапан – дистанционного управления; датчик температуры. Далее газовая смесь поступает в газовый встроенный теплообменник синтеза 9.

Техническая характеристика кожухотрубчатого теплообменника (2): длина трубок – 12000 мм (2\*6000 мм); диаметр трубок - 16x1,4 мм;

количество трубок – 3300 штук; перегородки – сегментные, число сегментов - 5; расстояние между перегородками – 1300 мм; ширина сегментной перегородки – 985 мм, диаметр аппарата – 2200 мм; поверхность теплообмена – 1990 м<sup>2</sup> (рис. П.Г.3).

Синтез-газ после подогрева в газовом теплообменнике 9 до температуры начала реакции (210 °С) поступает в верхнюю часть первой полки колонны синтеза (6), проходит слой катализатора сверху вниз, охлаждается до температуры 210 °С после котла-утилизатора 7, отдавая тепло трубному пространству котла-утилизатора 7.

После котла-утилизатора 7 синтез-газ поступает в верхнюю часть второй полки колонны синтеза, проходит слой катализатора сверху вниз, охлаждается до температуры 210 °С после котла-утилизатора 8, отдавая тепло трубному пространству котла-утилизатора 8. После котла-утилизатора 8 синтез-газ поступает в верхнюю часть третьей полки колонны синтеза, проходит слой катализатора сверху вниз, охлаждается до температуры 210 °С после газового теплообменника 9.

На входе в четвертую полку колонны синтеза, газ проходит слой катализатора сверху вниз и выходит из колонны синтеза с температурой не более 250 °С и поступает в теплообменник 2. Реакция синтеза метанола – сильно экзотермическая, поэтому необходимо точное регулирование, чтобы предотвратить повышение температуры реакции. Для этого на входе в колонну синтеза 6 установлен датчик давления синтез-газа. При завышении давления более 10,3 МПа срабатывает сигнализация в ЦПУ по датчику. Синтез-газ проходит по кольцевому зазору первой полки колонны синтеза попадает в катализаторную коробку, где происходит синтез метанола. Катализатор синтеза должен обладать не только хорошей активностью, но и высокой селективностью, стойкостью к старению и колебаниям температуры, механической прочностью. Срок пробега катализатора не менее 4 года. Размер таблетки 5х5мм.

Температура колонны синтеза замеряется датчиками, которые замеряют температуру входа в колонну синтеза, температуру верха каждой полки колонны, температуру 1/3 и 2/3 верха каждой полки, при завышении температуры срабатывает блокировка. Регулирование температуры реактора осуществляется котлами-утилизаторами 6,7, снабженными датчиками подачи деминерализованной воды и клапаном выхода пара из паросборника.

На выходе из колонны 6 установлен газоанализатор, который замеряет состав газа. Синтез-газ из колонны с температурой не выше 258 °С поступает, в трубное пространство теплообменника 2 отдавая тепло встречному потоку поступающего газа в межтрубное пространство. На выходе из теплообменника синтез-газ с давлением 9 МПа и температурой не более 133 °С поступает в воздушный холодильник 10, температура на выходе составляет 70 °С.

Дальнейшее охлаждение паров метанола происходит в водяном холодильнике 11 до температуры примерно 50 °С. Пары метанола из аппарата 11 с давлением 9,6 МПа поступают в сепаратор продувок 12, где жидкий метанол-сырец отделяется от неконденсируемых газов. Неконденсируемые циркуляционные газы возвращаются на нагнетание второй циркуляционной ступени компрессора 1 с температурой 30 – 50 °С и давлением 9,66 – 9,9 МПа. Данная ступень является отдельной ступенью во втором корпусе 1 (с общим приводом от паровой турбины компрессора). Часть циркуляционного газа после сепаратора продувок 12 сбрасывается в виде продувочного потока с температурой 30 – 50 °С и давлением 0,7 - 4,0 МПа на стадию гидросероочистки и конверсии метана.

### 2.2.2 Ректификация метанола

Ректификация метанола-сырца осуществляется в два этапа. На первом этапе происходит удаление легких фракций. На втором - удаление

тяжелых фракций и воды для получения метанола-ректификата требуемого качества.

Метанол-сырец с температурой 40 – 60 °С перекачивается из сборника 13 насосом N1 на питание колонны отгонки легких фракций 15.

Для нейтрализации кислот, омыления аминов и карбониллов, которые увеличивают коррозионный износ оборудования, трубопроводов и аппаратов отделения ректификации, в питание колонны 15 плунжерным насосом дозируется раствор NaOH. Узел приготовления и дозирования щелочи состоит из емкости, используемой в качестве накопителя и бака для раствора щелочи со встроенной мешалкой с электроприводом (не указан на технологической схеме). В линии питания колонны легких фракций поддерживается pH=8-9.

Предусмотрен контроль за pH - потока питания колонны 15. Щелочная среда в потоке поддерживается вручную путем изменения подачи количества щелочи от насосов дозаторов (путем изменения хода плунжера). Расход щелочи составляет 100 г на 1 тонну метанола-сырца. Метанол-сырец со щелочью, проходя пластинчатый теплообменник 14 нагревается до температуры 65 °С и с давлением 0,65 МПа подается на 7-ю, 11-ю или 17-ю тарелки колонны ректификации 15. Выбор тарелки питания в колонне зависит от состава входного потока метанола-сырца. Колонна легких фракций состоит из 48 ситчатых тарелок. В ней происходит обезэфиривание диметилового эфира. Флегмовое число поддерживается на уровне 4-20 (обычно 6-8). Количество раствора, подаваемого в колонну 15, регулируется автоматически с помощью клапана. Пары легкой фракции, содержащие метанол и легколетучие компоненты поднимаются вверх колонны и поступают в воздушный холодильник 17, откуда жидкая фаза сливается в сборник флегмы 18 с температурой около 70 °С.

Несконденсированные пары из сборника 18 поступают в межтрубную часть водяного теплообменника 19, где происходит их конденсация и охлаждение до 35 °С. Вторичный метанол конденсируется в холодильнике 19, а легкая фракция передается в систему факела.

В трубную часть теплообменника 19 в качестве хладагента подается обратная охлаждающая вода. Сконденсировавшаяся смесь метанола и легких фракций поступает в сепаратор 20, сбрасывается с температурой 30 – 50 °С и давлением 0,025 – 0,05 МПа в коллектор легких фракций на стадию конверсии метана, а жидкая фаза сливается в сборник флегмы 18. Такая схема обвязки конденсаторов необходима для исключения потерь метанола с отдувкой и для исключения переохлаждения флегмы, особенно в зимний период, что может приводить к выпуску некондиционной продукции.

Флегма с температурой 50-80 °С из сборника 18 насосами N2 подается на первую тарелку колонны ректификации 15 для поддержания температурного режима верха колонны. Расход флегмы регулируется клапаном автоматически. Для определения и контроля качественного состава флегмы в сборнике 18 предусмотрена пробоотборная точка. Тепловой режим колонны 15 обеспечивается за счет рекуперации тепла синтез-газа стадии конверсии метана в кипятильнике 16. В межтрубную часть кипятильника 16 подается синтез-газ с температурой 132 °С после газового кипятильника 22. Пар, отдавая тепло в кипятильнике 16, поступает в сепаратор (не указан на технологической схеме), где происходит отделение из газа сконденсировавшейся влаги, а далее с температурой 111 °С поступает на всас компрессора синтез-газа 1.

Для контроля режима в колонне 15 установлены датчики температуры на 7-й, 18-й, 28-й тарелках соответственно, а также датчик перепада давления между верхом и низом колонны. Предусмотрена сигнализация по низкому и высокому уровню в колонне.

Основные параметры колонны: давление верха колонны - 0,025 – 0,2 МПа; температура верха - 74-85 °С; температура куба - 40 – 120 °С; давление куба колонны - не более 0,7 МПа; температура флегмы - 50 – 80 °С.

Основной поток метанола с кубовой части колонны 15 насосами N3 подается в колонну 21 для отгонки тяжелых фракций и получения метанола-ректификата. С температурой 84-85 °С и давлением 0,56 МПа подается на 53-ю, 57-ю, 61-ю тарелки по выбору колонны ректификации тяжелых фракций 21. Выбор тарелки подачи питания осуществляется в зависимости от состава входного потока. Расход водно-метанольного раствора в колонну 21 регулируется автоматически клапаном, установленным на линии подачи в колонну с коррекцией по уровню в кубовой части колонны. Для контроля количественного состава смеси на тарелках колонны 15 предусмотрен ручной отбор анализов с 3-й, 7-й, 13-й, 19-й, 29-й, 39-й тарелок.

Метанол-сырец имеющий в своем составе тяжелую фракцию изопропиловый спирт (сивушные масла), попадая на тарелки, встречается с восходящим потоком парогазовой смеси. Происходит тепло - и массообмен. Легкая фракция с температурой 79,9 °С с верхней части колонны поступает в воздушный конденсатор 24, где конденсируется, и сливается в сборник флегмы 25. Давление верха колонны поддерживается автоматически с помощью датчика.

Чистый продукт – метанол удаляется как жидкость с третьей тарелки из верхней части колонны 21, охлаждается до температуры 40 °С и поступает на склад метанола. Из сборника 25 метанол насосами N5 в качестве флегмы подается на 1-ю тарелку колонны 21 для поддержания температурного режима и улучшения тепло - и массообмена. Расход флегмы регулируется автоматически. Для создания азотной подушки в емкости 25 и исключения процесса окисления метанола, в емкости

предусмотрена подача азота через клапан (не указано на технологической схеме).

Установлена система управления на ограничение концентрации метанола в нижней части колонны 21. При слишком высокой концентрации метанола в нижней части колонны увеличивается температура. Тяжелая фракция (вода и сивушные масла) отводится с 71-й, 72-й, 74-й, 78-й, 80-й, 82-й тарелок колонны 21 избирательно в зависимости от состава смеси в колонне и поступает в сборник зеленого масла (не указан на технологической схеме). Предусмотрен сброс зеленого масла через водяной холодильник в химически загрязненную канализацию.

Для контроля состава смеси на тарелках предусмотрен ручной отбор проб для анализа с 6-й, 22-й, 38-й, 57-й, 59-й, 61-й тарелок колонны 21.

Температура входного и выходного потока пара со стадии конверсии метана через кипятильник 22 регулируется автоматически клапанами установленными на входе и на байпасе.

Оставшаяся водная смесь из кубовой части колонны 21 поступает в трубную часть паровых кипятильников 22, 23, где в межтрубную часть подается пар низкого давления с температурой 152 °С. Расход пара регулируется автоматически клапаном с коррекцией по температуре на тарелках 60-88 колонны 21. В кипятильниках 22 и 23 из азеотропной смеси водного остатка выпаривается метанол и с частью воды поступает на 88-ю последнюю тарелку колонны 21.

Водный остаток с кубовой части колонны 20 с температурой 124 °С насосом N6 подается теплообменник 14, в качестве теплоносителя. Метанол-ректификат с концентрацией 99,99% отбирается с 3-й и 5-й тарелки колонны 21 и поступает в межтрубную часть водяного холодильника 26, где охлаждаясь до температуры 40 °С, отправляется на склад метанола. В трубную часть холодильника 26 подается охлаждающая вода.

Расход метанола-ректификата регулируется автоматически клапаном с управлением по расходу и коррекцией по температурам на 88-й и на 82-й, 80-й, 78-й, 74-й, 72-й, 60-й тарелках колонны 21. Для контроля за температурным режимом в верхней части колонны 21 установлены датчики температуры 56-й, 38-й, 22-й, 6-й, 2-й тарелках, а также датчик перепада давления между верхом и низом колонны.

Для контроля количественного состава смеси на тарелках колонны 21 предусмотрен ручной отбор анализов с 1-й, 6-й, 22-й, 38-й, 53-й, 57-й, 59-й, 61-й тарелок. Основные параметры колонны 21: температура куба колонны - 40 – 100 °С; давление куба – 0,05 – 0,2 МПа ; температура питания - 25 ÷ 60 °С; температура верха - 40 ÷ 100 °С; давление верха – 0,05 – 0,2 МПа; температура флегмы - 40 – 100 °С.

### 3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1 Материальный расчет стадии синтеза метанола

Исходные данные:

производительность агрегата по метанолу-ректификату 500 000 т/год;

массовая доля метанола в метаноле-ректификате 99,95%;

состав газовой смеси на входе в реактор синтеза (С, %) [1]:

$\text{CH}_4$  - 12,12;  $\text{H}_2$  - 80,37;  $\text{N}_2$  - 0,72;  $\text{CO}$  - 3,53;  $\text{CO}_2$  - 2,85;  $\text{H}_2\text{O}$  - 0,02;  $\text{CH}_3\text{OH}$  - 0,39

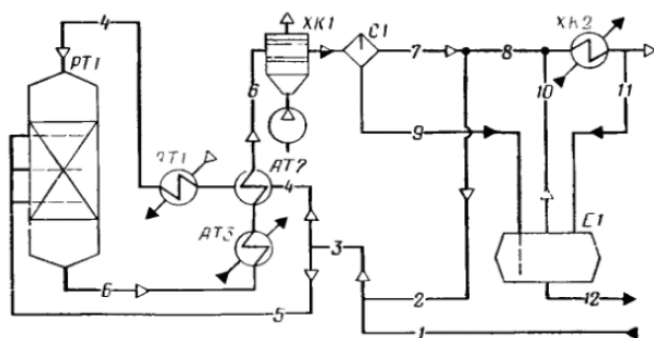


Рис 3. Схема потоков стадии синтеза метанола:

1 - синтез-газ; 2 - циркуляционный газ; 3, 6, 7 - газовая смесь; 4 - основной поток; 5 - охлаждающая смесь; 8 - продувочные газы; 9, 12 - метанол-сырец; 11 - возвратный метанол.

PT1 - реактор; AT1-AT3 - теплообменник; XK1, XK2 -

холодильник-конденсатор; C1 - сепаратор; E1 - сборник метанола-сырца.

Температура, °C: синтеза - 250; конденсации - 40;

давление конденсации 9,6 МПа;

количество образующихся побочных продуктов, кг на 1 т

метанола-ректификата: диметилового эфира - 8; спиртов  $\text{C}_3$  - 6; спиртов

$\text{C}_4$  - 21.

Последовательность расчета:

1. Расчет объемного расхода и состава газовой смеси на входе в реактор синтеза

2. Определение изменения состава газовой смеси в процессе синтеза

3. Вычисление количества сконденсировавшегося метанола и растворенных в нем газов, количество и состав газовой смеси после сепарации

4. Определение состава газовой смеси после циркуляционного компрессора в составе свежего газа, сравнивая его с составом газа после трубчатой печи

5. Определение состава производного метанола-сырца.

Объемная доля метанола в циркуляционном газе определяются условиями конденсации и рассчитываются по формуле [4]:

$$T := 273 + 40 = 313 \quad p_0 := 9.6$$

$$\left| \log(C_{\text{CH}_3\text{OH}}) \right| := 6.542 - \frac{1874.1}{T} - \log(p_0) = -427.811 \times 10^{-3}$$

где  $p_0$  - общее давление в системе, МПа;  $T$  - температура, К;  $C_{\text{CH}_3\text{OH}}$  -

концентрация паров метанола в газе

$$C_{\text{CH}_3\text{OH}} := 10^{\left| \log(C_{\text{CH}_3\text{OH}}) \right|} = \blacksquare \cdot 0.48 \quad \%$$

Объемный расход циркуляционного газа  $V_{\text{цг}}$  находят из условия сохранения количества метанола при смешении свежего  $V_{\text{св}}$  и циркуляционных газов [27]

$$V_{\text{цг}} \cdot 0.0048 + 30 := (V_{\text{цг}} + 251470) \cdot 0.0039$$

$$V_{\text{цг}} := \frac{(251470 \cdot 0.0039) - 30}{0.0048 - 0.0039} = 1.056 \times 10^6$$

где 0,0048 и 0,0039 - объемные доли метанола в циркуляционном газе и газе, подаваемом в реактор синтеза; 251470 и 30 - объемные расходы свежего газа и метанола в нем, м<sup>3</sup>/ч [27]

Объемный расход газовой смеси на входе в реактор  $V_{\text{в}}$ , м<sup>3</sup>/ч:  $V_{\text{св}} := 251470$

$$V_{\text{в}} := V_{\text{св}} + V_{\text{цг}} = 1.308 \times 10^6$$

Таблица 3.1

Состав газовой смеси на входе в реактор (поток 3)

| Компонент  | CH4       | CH3OH   | H2         | N2      | CO       | CO2      | H2O    | Сумма      |
|------------|-----------|---------|------------|---------|----------|----------|--------|------------|
| C, % (об.) | 12,12     | 0,39    | 80,37      | 0,72    | 3,53     | 2,85     | 0,02   | 100,00     |
| V, м3/ч    | 158510,21 | 5100,58 | 1051111,01 | 9416,45 | 46166,75 | 37273,44 | 261,57 | 1307840,00 |

Переводим производительность, П в кг/ч

$$1\text{т} = 1000 \text{ кг} = a$$

$$a := 1000$$

$$1 \text{ год} = (365 \text{ дн} - 30 \text{ дн на капремонт}) \cdot 24 \text{ часа} = b$$

$$b := (365 - 30) \cdot 24 = 8.04 \times 10^3$$

$$П := \frac{(500000 \cdot a)}{b} = 6.219 \times 10^4$$

В реакторе необходимо получить 100% метанол:  $П_{100} := П \cdot 0.9995 = 6.216 \times 10^4$

с учетом 0.8% потерь с продувочными и танковыми газами:

$$П_{\text{п}} := П_{100} \cdot 1.008 = 6.266 \times 10^4 \text{ кг/ч}$$

$$V_{\text{м}} := 22.4 M_{\text{CH3OH}} := 32$$

$$V_{\text{CH3OH}} := \frac{V_{\text{м}} \cdot П_{\text{п}}}{M_{\text{CH3OH}}} = 4.386 \times 10^4 \text{ м}^3/\text{ч}$$

По реакции  $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  (3.1)

расходуется, м<sup>3</sup>/ч: образуется, м<sup>3</sup>/ч

$$V_{\text{ICO2}} := V_{\text{CH3OH}} = 4.386 \times 10^4 \quad V_{\text{IH2O}} := V_{\text{ICO2}} = 4.386 \times 10^4$$

$$V_{\text{IH2}} := 3 \cdot V_{\text{ICO2}} = 1.316 \times 10^5$$

По реакции  $2\text{CO} + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  (3.2)

образуется:

$$П_{\text{эфира}} := П \cdot 8 \cdot 10^{-3} = 497.512 \text{ кг/ч} \text{ или}$$

$$M_{\text{эфира}} := 42 \text{ кг/кмоль}$$

$$V_{\text{эфира}} := \frac{V_{\text{м}} \cdot П_{\text{эфира}}}{M_{\text{эфира}}} = 265.34 \text{ м}^3/\text{ч} \quad V_{\text{H2O}} := V_{\text{эфира}} = 265.34 \text{ м}^3/\text{ч}$$

расходуется, м<sup>3</sup>/ч:

$$V_{2CO} := V_{\text{эфира}} \cdot 2 = 530.68 \quad V_{2H_2} := V_{\text{эфира}} \cdot 4 = 1.061 \times 10^3$$

По реакции  $4CO + 6H_2 \rightarrow C_3H_7OH + 2H_2O$  (3.3)

образуется:  $\Pi_{C_3} := 0.006 \cdot \Pi = 373.134$  кг/ч или  $M_{C_3} := 60$

$$V_{C_3} := \frac{V_m \cdot \Pi_{C_3}}{M_{C_3}} = 139.303 \text{ м}^3/\text{ч} \quad V_{3H_2O} := V_{C_3} \cdot 2 = 278.607 \text{ м}^3/\text{ч}$$

расходуется м<sup>3</sup>/ч:

$$V_{3CO} := V_{C_3} \cdot 3 = 417.91 \quad V_{3H_2} := V_{C_3} \cdot 6 = 835.821$$

По реакции  $4CO + 8H_2 \rightarrow C_4H_9OH + 3H_2O$  (3.4)

образуется:  $\Pi_{C_4} := 0.021 \cdot \Pi = 1.306 \times 10^3$  кг/ч или

$$M_{C_4} := 74 \quad V_{C_4} := \frac{V_m \cdot \Pi_{C_4}}{M_{C_4}} = 395.321 \text{ м}^3/\text{ч}$$

расходуется м<sup>3</sup>/ч:

$$V_{4H_2} := V_{C_4} \cdot 8 = 3.163 \times 10^3$$

$$V_{4CO} := V_{C_4} \cdot 4 = 1.581 \times 10^3$$

образуется, м<sup>3</sup>/ч:  $V_{4H_2O} := V_{C_4} \cdot 3 = 1.186 \times 10^3$

Количество оксида углерода в газе после прохождения реакций 3.1 - 3.4,

$$\text{м}^3/\text{ч}: V_{CO} := 46166.75 - |V_{2CO} + V_{3CO} + V_{4CO}| = 4.364 \times 10^4$$

По реакции  $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$  (3.5)

реагирует 0,6% оксида углерода [27], что составляет, м<sup>3</sup>/ч:

$$V_{5CO} := V_{CO} \cdot 0.6 \cdot 10^{-2} = 261.821$$

расходует, м<sup>3</sup>/ч:  $V_{5H_2} := V_{5CO} \cdot 3 = 785.464$

образуется, м<sup>3</sup>/ч:  $V_{5CH_4} := V_{5CO} = 261.821 \quad V_{5H_2O} := V_{5CO} = 261.821$

Количество оксида углерода после прохождения реакций 3.1 - 3.5, м<sup>3</sup>/ч:

$$V_{1-5CO} := V_{CO} - V_{5CO} = 4.338 \times 10^4$$

По реакции  $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$  (3.6)

реагирует 75% оксида углерода [27], что составляет, м<sup>3</sup>/ч:

$$V_{6CO} := V_{1-5CO} \cdot 0.75 = 3.253 \times 10^4$$

расходует, водяного пара, м<sup>3</sup>/ч:  $V_{6H_2O} := V_{6CO} = 3.253 \times 10^4$

образуется, м<sup>3</sup>/ч:

$$V_{6H_2} := V_{6CO} = 3.253 \times 10^4 \quad V_{6CO_2} := V_{6CO} = 3.253 \times 10^4$$

Расчет состава газовой смеси на выходе из реактора синтеза (поток 6):

$V, \text{м}^3/\text{ч}$

$$\begin{aligned}
 V_{1\_6\text{CH}_4} &:= 158510.21 + V_{5\text{CH}_4} = 1.588 \times 10^5 & V_{\text{эфира}} &= 265.34 \\
 V_{1\_6\text{CH}_3\text{OH}} &:= 5100.58 + V_{\text{CH}_3\text{OH}} = 4.896 \times 10^4 & V_{\text{C}_3} &= 139.303 \\
 V_{1\_6\text{H}_2} &:= 1051111.01 - V_{1\text{H}_2} - V_{2\text{H}_2} \dots = 9.479 \times 10^5 & V_{\text{C}_4} &= 395.321 \\
 &+ V_{3\text{H}_2} - V_{4\text{H}_2} - V_{5\text{H}_2} + V_{6\text{H}_2} & V_{1\_6\text{N}_2} &:= 9416.45 \\
 V_{1\_6\text{CO}} &:= 46166.75 - V_{2\text{CO}} - V_{3\text{CO}} - V_{4\text{CO}} - V_{5\text{CO}} - V_{6\text{CO}} = 1.084 \times 10^4 \\
 V_{1\_6\text{CO}_2} &:= 37173.44 - V_{1\text{CO}_2} - V_{2\text{H}_2} + V_{6\text{CO}_2} = 2.478 \times 10^4 \\
 V_{1\_6\text{H}_2\text{O}} &:= 261.57 + V_{1\text{H}_2\text{O}} + V_{2\text{H}_2\text{O}} + V_{3\text{H}_2\text{O}} \dots = 1.358 \times 10^4 \\
 &+ V_{4\text{H}_2\text{O}} + V_{5\text{H}_2\text{O}} - V_{6\text{H}_2\text{O}} \\
 V_{1\_6\text{CH}_4} + V_{1\_6\text{CH}_3\text{OH}} + V_{\text{эфира}} + V_{\text{C}_3} + V_{\text{C}_4} &= 2.085 \times 10^5 \\
 V_{1\_6\text{H}_2} + V_{1\_6\text{N}_2} + V_{1\_6\text{CO}} &= 9.682 \times 10^5 \\
 V_{1\_6} &:= 9.703 \times 10^5 + V_{1\_6\text{CO}_2} + V_{1\_6\text{H}_2\text{O}} + 2.901 \times 10^5 = 1.299 \times 10^6
 \end{aligned}$$

$C, \% (\text{об.})$

$$\begin{aligned}
 C_{1\_6\text{CH}_4} &:= \frac{V_{1\_6\text{CH}_4} \cdot 100}{V_{1\_6}} = 12.225 & C_{1\_6\text{H}_2} &:= \frac{V_{1\_6\text{H}_2} \cdot 100}{V_{1\_6}} = 72.984 \\
 C_{1\_6\text{CH}_3\text{OH}} &:= \frac{V_{1\_6\text{CH}_3\text{OH}} \cdot 100}{V_{1\_6}} = 3.77 & C_{1\_6\text{N}_2} &:= \frac{V_{1\_6\text{N}_2} \cdot 100}{V_{1\_6}} = 0.725 \\
 C_{1\_6\text{эфира}} &:= \frac{V_{\text{эфира}} \cdot 100}{V_{1\_6}} = 0.02 & C_{1\_6\text{CO}} &:= \frac{V_{1\_6\text{CO}} \cdot 100}{V_{1\_6}} = 0.835 \\
 C_{1\_6\text{C}_3} &:= \frac{V_{\text{C}_3} \cdot 100}{V_{1\_6}} = 0.011 & C_{1\_6\text{CO}_2} &:= \frac{V_{1\_6\text{CO}_2} \cdot 100}{V_{1\_6}} = 1.908 \\
 C_{1\_6\text{C}_4} &:= \frac{V_{\text{C}_4} \cdot 100}{V_{1\_6}} = 0.03 & C_{1\_6\text{H}_2\text{O}} &:= \frac{V_{1\_6\text{H}_2\text{O}} \cdot 100}{V_{1\_6}} = 1.046
 \end{aligned}$$

Определение количества метанола, конденсирующегося в сепараторе, и количества растворенных в метаноле газов, ведется методом последовательных приближений [27].

На первом этапе расчета принимается, что газы в метаноле-сырце не растворяются, а органические примеси и вода полностью переходят в метанол-сырец. Количество несконденсировавшихся газов равно,  $\text{м}^3/\text{ч}$ :

$$V_{\text{НГ}} := V_{1\_6} - V_{1\_6\text{CH}_3\text{OH}} - V_{\text{эфира}} - V_{\text{C}_3} - V_{\text{C}_4} - V_{1\_6\text{H}_2\text{O}} = 1.235 \times 10^6$$

Так как объемная доля метанола в газовой фазе равно 0,48 % [27] и воды - 0,025%, то количество газообразного метанола составит  $\text{м}^3/\text{ч}$ :

$$V_{\text{ГМ}} := \frac{V_{\text{НГ}} \cdot 0.48}{100 - (0.48 + 0.025)} = 5.96 \times 10^3$$

водяного пара:  $V_{ВП} := \frac{V_{НГ} \cdot 0.025}{100 - 0.505} = 310.424$

Конденсируется м<sup>3</sup>/ч и кг/ч: метанола:  $V_M := V_{1\_6CH_3OH} - V_{ГМ} = 4.3 \times 10^4$   
 воды:

$$V_B := V_{1\_6H_2O} - V_{ВП} = 1.327 \times 10^4 \quad \Pi_M := \frac{32 \cdot V_M}{22.4} = 6.143 \times 10^4$$

Общее количество несконденсировавшихся газов, м<sup>3</sup>/ч:

$$V_{Общ} := V_{1\_6CH_3OH} + V_{ГМ} + V_{ВП} = 5.523 \times 10^4$$

Определение парциальных давлений (в Па) растворяющихся в жидком метаноле газов:

$$p_A := 10^5$$

$$p_{CH_4} := p_0 \cdot C_{1\_6CH_4} \cdot 10^3 = 1.174 \times 10^5 \quad p_{N_2} := p_0 \cdot C_{1\_6N_2} \cdot 10^3 = 6.96 \times 10^3$$

$$p_{CO} := p_0 \cdot C_{1\_6CO} \cdot 10^3 = 8.015 \times 10^3 \quad p_{H_2} := p_0 \cdot C_{1\_6H_2} \cdot 10^3 = 7.006 \times 10^5$$

$$p_{CO_2} := p_0 \cdot C_{1\_6CO_2} \cdot 10^3 = 1.832 \times 10^4$$

Растворимость компонентов газа в метаноле при давлении 10<sup>5</sup> Па и температуре 30 - 40 °С составляет ( $\gamma$ , м<sup>3</sup>/Т) [27]

$$\gamma_{CH_4} := 0.375 \quad \gamma_{H_2} := 0.096 \quad \gamma_{N_2} := 0.233 \quad \gamma_{CO} := 0.259 \quad \gamma_{CO_2} := 2.8$$

Количество растворенных компонентов газа в метаноле-сырце (м<sup>3</sup>/ч):

$$V_{pCH_4} := \left[ \gamma_{CH_4} \cdot \left( \frac{p_{CH_4}}{p_A} \right) \right] \cdot \Pi_M \cdot 10^{-3} = 27.034$$

$$V_{pCO} := \left[ \gamma_{CO} \cdot \left( \frac{p_{CO}}{p_A} \right) \right] \cdot \Pi_M \cdot 10^{-3} = 1.275$$

$$V_{pCO_2} := \left[ \gamma_{CO_2} \cdot \left( \frac{p_{CO_2}}{p_A} \right) \right] \cdot \Pi_M \cdot 10^{-3} = 31.51$$

$$V_{pH_2} := \left[ \gamma_{H_2} \cdot \left( \frac{p_{H_2}}{p_A} \right) \right] \cdot \Pi_M \cdot 10^{-3} = 41.317$$

$$V_{pN_2} := \left[ \gamma_{N_2} \cdot \left( \frac{p_{N_2}}{p_A} \right) \right] \cdot \Pi_M \cdot 10^{-3} = 0.996$$

$$V_{p\Sigma} := V_{pCH_4} + V_{pH_2} + V_{pN_2} + V_{pCO} + V_{pCO_2} = 102.132$$

Остается в газообразном состоянии (м<sup>3</sup>/ч):

$$V_{ГCH_4} := V_{1\_6CH_4} - V_{pCH_4} = 1.587 \times 10^5$$

$$V_{ГCO} := V_{1\_6CO} - V_{pCO} = 1.084 \times 10^4 \quad V_{ГN_2} := V_{1\_6N_2} - V_{pN_2} = 9.415 \times 10^3$$

$$V_{ГCO_2} := V_{1\_6CO_2} - V_{pCO_2} = 2.475 \times 10^4$$

$$V_{ГH_2} := V_{1\_6H_2} - V_{pH_2} = 9.479 \times 10^5$$

$$V_{\Gamma\Sigma} := V_{\Gamma\text{CH}_4} + V_{\Gamma\text{H}_2} + V_{\Gamma\text{N}_2} + V_{\Gamma\text{CO}} + V_{\Gamma\text{CO}_2} = 1.152 \times 10^6$$

$$V_{\Sigma} := V_{p\Sigma} + V_{\Gamma\Sigma} = 1.152 \times 10^6$$

Кроме того, в составе газа содержится ( $\text{м}^3/\text{ч}$ ):

$$V_{\text{сCH}_3\text{ОН}} := \frac{V_{\Gamma\Sigma} \cdot 0.48}{100 - 0.505} = 5.556 \times 10^3 \quad V_{\text{сH}_2\text{O}} := \frac{V_{\Gamma\Sigma} \cdot 0.025}{100 - 0.505} = 289.363$$

Конденсируется,  $\text{м}^3/\text{ч}$  и  $\text{кг}/\text{ч}$ :  $V_{\text{кCH}_3\text{ОН}} := V_{1\_6\text{CH}_3\text{ОН}} - V_{\text{сCH}_3\text{ОН}} = 4.34 \times 10^4$

$$\Pi_{\text{кCH}_3\text{ОН}} := \frac{32 \cdot V_{\text{кCH}_3\text{ОН}}}{22.4} = 6.2 \times 10^4$$

$$V_{\text{кH}_2\text{O}} := V_{1\_6\text{H}_2\text{O}} - V_{\text{сH}_2\text{O}} = 1.329 \times 10^4 \quad \Pi_{\text{кH}_2\text{O}} := \frac{18 \cdot V_{\text{кH}_2\text{O}}}{22.4} = 1.068 \times 10^4$$

Общее количество несконденсировавшихся газов ( $\text{м}^3/\text{ч}$ ):

$$V_{\text{общ}} := V_{\Gamma\Sigma} + V_{\text{сCH}_3\text{ОН}} + V_{\text{сH}_2\text{O}} = 1.157 \times 10^6$$

$V$ ,  $\text{м}^3/\text{ч}$

Состав метанола-сырца  
(поток 9):

$$V_{1\_9\text{CH}_4} := V_{p\text{CH}_4} = 27.034$$

$$V_{1\_9\text{H}_2} := V_{p\text{H}_2} = 41.317$$

$$V_{1\_9\text{N}_2} := V_{p\text{N}_2} = 0.996$$

$$V_{1\_9\text{CH}_3\text{ОН}} := V_{\text{кCH}_3\text{ОН}} = 4.34 \times 10^4$$

$$V_{1\_9\text{CO}} := V_{p\text{CO}} = 1.275$$

$$V_{\text{эфира}} = 265.34$$

$$V_{1\_9\text{CO}_2} := V_{p\text{CO}_2} = 31.51$$

$$V_{\text{C}_3} = 139.303$$

$$V_{1\_9\text{H}_2\text{O}} := V_{\text{кH}_2\text{O}} = 1.329 \times 10^4$$

$$V_{\text{C}_4} = 395.321$$

$$V_{1\_9} := V_{1\_9\text{H}_2} + V_{1\_9\text{N}_2} + V_{1\_9\text{CO}} + V_{1\_9\text{CO}_2} + V_{1\_9\text{H}_2\text{O}} \dots = 5.76 \times 10^4 \\ + V_{1\_9\text{CH}_4} + V_{1\_9\text{CH}_3\text{ОН}} + V_{\text{эфира}} + V_{\text{C}_3} + V_{\text{C}_4}$$

$\Pi$ ,  $\text{кг}/\text{ч}$

$$\Pi_{1\_9\text{CH}_4} := \frac{16 \cdot V_{1\_9\text{CH}_4}}{22.4} = 19.31$$

$$\Pi_{1\_9\text{H}_2} := \frac{2 \cdot V_{1\_9\text{H}_2}}{22.4} = 3.689$$

$$\Pi_{1\_9\text{CH}_3\text{ОН}} := \Pi_{\text{кCH}_3\text{ОН}} = 6.2 \times 10^4$$

$$\Pi_{1\_9\text{N}_2} := \frac{28 \cdot V_{1\_9\text{N}_2}}{22.4} = 1.245$$

$$\Pi_{1\_9\text{эфира}} := \frac{46 \cdot V_{\text{эфира}}}{22.4} = 544.895$$

$$\Pi_{1\_9\text{CO}} := \frac{28 \cdot V_{1\_9\text{CO}}}{22.4} = 1.594$$

$$\Pi_{1\_9\text{C}_3} := \frac{60 \cdot V_{\text{C}_3}}{22.4} = 373.134$$

$$\Pi_{1\_9\text{CO}_2} := \frac{44 \cdot V_{1\_9\text{CO}_2}}{22.4} = 61.894$$

$$\Pi_{1\_9\text{C}_4} := \frac{74 \cdot V_{\text{C}_4}}{22.4} = 1.306 \times 10^3$$

$$\Pi_{1\_9\text{H}_2\text{O}} := \Pi_{\text{кH}_2\text{O}} = 1.068 \times 10^4$$

$$\Pi_{1\_9} := \Pi_{1\_9\text{H}_2} + \Pi_{1\_9\text{N}_2} + \Pi_{1\_9\text{CO}} + \Pi_{1\_9\text{CO}_2} + \Pi_{1\_9\text{H}_2\text{O}} \dots = 7.5 \times 10^4 \\ + \Pi_{1\_9\text{CH}_4} + \Pi_{1\_9\text{CH}_3\text{ОН}} + \Pi_{1\_9\text{эфира}} + \Pi_{1\_9\text{C}_3} + \Pi_{1\_9\text{C}_4}$$

Таблица 3.2.

## Состав газовой смеси после сепаратора (поток 7)

| Компонент            | CH <sub>4</sub> | CH <sub>3</sub> OH | H <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | CO       | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | Сумма      |
|----------------------|-----------------|--------------------|----------------|----------------|----------|-----------------|------------------|------------|
| C, % (об.)           | 13,73           | 0,48               | 81,87          | 0,81           | 0,94     | 2,14            | 0,025            | 100,00     |
| V, м <sup>3</sup> /ч | 158745,00       | 5548,00            | 946180,00      | 9415,00        | 10842,50 | 24753,00        | 288,90           | 1155772,40 |

Расход циркуляционного газа составляет (рассчитано ранее), (м<sup>3</sup>/ч):

$$V_{\text{цг}} = 1.056 \times 10^6$$

Расход продувочных газов (м<sup>3</sup>/ч):  $V_{\text{пр}} := V_{\text{общ}} - V_{\text{цг}} = 1.011 \times 10^5$

Таблица 3.3.

## Состав продувочных газов по компонентам (поток 8):

| Компонент            | CH <sub>4</sub> | CH <sub>3</sub> OH | H <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | CO     | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | Сумма     |
|----------------------|-----------------|--------------------|----------------|----------------|--------|-----------------|------------------|-----------|
| C, % (об.)           | 13,73           | 0,48               | 81,81          | 0,81           | 0,94   | 2,14            | 0,03             | 100,00    |
| V, м <sup>3</sup> /ч | 13878,70        | 485,20             | 82696,00       | 818,77         | 950,18 | 2163,18         | 30,32            | 101083,00 |

Состав циркуляционного газа (поток 2) определяется по разности составов потоков 7 и 8:

Таблица 3.4.

## Состав циркуляционного газа (поток 2)

| Компонент            | CH <sub>4</sub> | CH <sub>3</sub> OH | H <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | CO      | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | Сумма      |
|----------------------|-----------------|--------------------|----------------|----------------|---------|-----------------|------------------|------------|
| C, % (об.)           | 13,73           | 0,48               | 81,87          | 0,81           | 0,94    | 2,14            | 0,02             | 100,00     |
| V, м <sup>3</sup> /ч | 145097,11       | 5070,87            | 864859,22      | 8609,84        | 9908,12 | 22625,80        | 259,08           | 1056430,04 |

Расход и состав свежего газа, который должен компенсировать затраты на реакцию синтеза метанола и побочные реакции [27], потери при продувке и растворении в жидком метаноле (поток 1):

$$V_{\text{м}^3/\text{ч}} \quad V_{1\_1\text{CH}_4} := V_{\text{рCH}_4} + 13647.89 - V_{5\text{CH}_4} = 1.341 \times 10^4 \quad V_{1\_1\text{CH}_3\text{OH}} := 30$$

$$V_{1\_1\text{H}_2} := V_{1\text{H}_2} + V_{2\text{H}_2} + V_{3\text{H}_2} + V_{4\text{H}_2} + V_{5\text{H}_2} - V_{6\text{H}_2} \dots = 1.862 \times 10^5 \\ + V_{\text{рH}_2} + 81310.78$$

$$V_{1\_1\text{N}_2} := V_{\text{рN}_2} + 805.16 = 806.156$$

$$V_{1\_1\text{CO}} := V_{2\text{CO}} + V_{3\text{CO}} + V_{4\text{CO}} + V_{5\text{CO}} + V_{6\text{CO}} \dots = 3.626 \times 10^4 \\ + V_{\text{рCO}} + 934.38$$

$$V_{1\_1\text{CO}_2} := V_{1\text{CO}_2} - V_{6\text{CO}_2} + V_{\text{рCO}_2} + 2127.2 = 1.349 \times 10^4$$

$$V_{1\_1\text{H}_2\text{O}} := -V_{1\text{H}_2\text{O}} - V_{2\text{H}_2\text{O}} - V_{3\text{H}_2\text{O}} - V_{4\text{H}_2\text{O}} - V_{5\text{H}_2\text{O}} \dots = 2.027 \\ + V_{6\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{кH}_2\text{O}} + 29.82$$

$$V_{1\_1} := V_{1\_1\text{CH}_4} + V_{1\_1\text{CH}_3\text{OH}} + V_{1\_1\text{H}_2} \dots = 2.502 \times 10^5 \\ + V_{1\_1\text{N}_2} + V_{1\_1\text{CO}} + V_{1\_1\text{CO}_2} + V_{1\_1\text{H}_2\text{O}}$$

Состав продукционного метанола-сырца. Потери метанола с продувочными и танковыми газами составляют [27]:

$$\text{Потери} := \Pi_{\text{п}} - \Pi_{100} = 497.264 \quad \text{кг/ч}$$

С продувочными газами теряется:  $\Pi_{\text{ппр}} := 477.4 \quad \text{кг/ч}$  или

с танковыми газами:  $\Pi_{\text{птг}} := \text{Потери} - \Pi_{\text{ппр}} = 19.864 \quad \text{кг/ч}$  или

$$V_{\text{пнг}} := \frac{\Pi_{\text{пнг}} \cdot V_m}{32} = 334.18 \text{ м}^3/\text{ч} \quad V_{\text{пнг}} := \frac{\Pi_{\text{пнг}} \cdot V_m}{32} = 13.905 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Остается в сборнике жидкого метанола:

$$\Pi_{\text{ост}} := \Pi_{\text{кСНЗОН}} - \Pi_{\text{пнг}} = 6.199 \times 10^4 \text{ кг/ч}$$

Кроме метанола в танковые газы переходит [27]:

75% растворенного диоксида углерода, что составляет

$$V_{\text{ТСO}_2} := 0.75 \cdot V_{\text{рСО}_2} = 23.632 \text{ м}^3/\text{ч} \quad \Pi_{\text{ТСO}_2} := \frac{V_{\text{ТСO}_2} \cdot 44}{V_m} = 46.42 \text{ кг/ч}$$

100% растворенных в метаноле-сырце газов (метан, водород, оксид углерода, азот) и 50% диметилового эфира

$$V_{\text{Тэфира}} := V_{\text{эфира}} \cdot 0.5 = 132.67 \text{ м}^3/\text{ч} \quad \Pi_{\text{Тэфира}} := \frac{V_{\text{Тэфира}} \cdot 46}{V_m} = 272.447 \text{ кг/ч}$$

Объемная доля водяных паров в танковых газах равно 0,03% (см. состав потока 8).

Количество сухого газа, м<sup>3</sup>/ч:

$$V_{\text{сух}} := V_{\text{пнг}} + V_{\text{ТСO}_2} + V_{\text{рСН}_4} + V_{\text{рН}_2} + V_{\text{рСО}} + V_{\text{рN}_2} + V_{\text{Тэфира}} = 240.829$$

Общее количество танковых газов с учетом водяного пара:

$$V_{\text{Тобщ}} := \frac{V_{\text{сух}} \cdot 100}{100 - 0.03} = 240.902 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Количество водяного пара:  $V_{\text{ТН}_2\text{O}} := V_{\text{Тобщ}} - V_{\text{сух}} = 0.072 \text{ м}^3/\text{ч}$

$$\Pi_{\text{ТН}_2\text{O}} := \frac{V_{\text{ТН}_2\text{O}} \cdot 18}{V_m} = 0.058 \text{ кг/ч} \quad \Pi_{\text{I}_9\text{Н}_2\text{O}} + \Pi_{\text{ТН}_2\text{O}} = 1.068 \times 10^4$$

Таблица 3.5.

Состав танковых газов (поток 10)

| Компонент            | СН <sub>4</sub> | СН <sub>3</sub> ОН | Н <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | СО   | СО <sub>2</sub> | Н <sub>2</sub> О | (СН <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> О | Сумма |
|----------------------|-----------------|--------------------|----------------|----------------|------|-----------------|------------------|-----------------------------------|-------|
| С, % (об.)           | 11,22           | 5,77               | 17,15          | 0,41           | 0,53 | 9,81            | 0,02             | 55,08                             | 100   |
| V, м <sup>3</sup> /ч | 27,03           | 13,91              | 41,32          | 1,00           | 1,28 | 23,63           | 0,06             | 132,67                            | 240,9 |

Танковые и продувочные газы смешиваются, охлаждаются захлажденной водой, сконденсировавшийся метанол возвращается в сборник. Степень конденсации метанола из смеси газов равна 75%, следовательно, возвращается в сборник (поток 11):

$$\Pi_{\text{возвр}} := \text{Потери} \cdot 0.75 = 372.948 \text{ кг/ч}$$

Всего поступает в сборник жидкого метанола:

$$\Pi_{\text{общ}} := \Pi_{\text{ост}} + \Pi_{\text{возвр}} = 6.236 \times 10^4 \quad \Pi_{\text{I}_9\text{СО}_2} - \Pi_{\text{Т.СО}_2} = \blacksquare \cdot 15.53$$

Таблица 3.6.

Состав продукционного метанола-сырца (поток 12)

| Компонент    | СН <sub>3</sub> ОН | (СН <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> О | Спирты С3 | Спирты С4 | СО <sub>2</sub> | Н <sub>2</sub> О | Сумма    |
|--------------|--------------------|-----------------------------------|-----------|-----------|-----------------|------------------|----------|
| П, кг/ч      | 62369,60           | 272,45                            | 373,13    | 1306,00   | 15,53           | 10681,00         | 75017,71 |
| W, % (масс.) | 83,14              | 0,36                              | 0,50      | 1,74      | 0,021           | 14,24            | 100,00   |

Полученные данные сводятся в таблицу материального баланса.

Расчет основных расходных коэффициентов.

Таблица 3.7.

## Материальный баланс

| Приход              | кг/ч      | м <sup>3</sup> /ч | Расход                            | кг/ч      | м <sup>3</sup> /ч |
|---------------------|-----------|-------------------|-----------------------------------|-----------|-------------------|
| Свежий газ:         |           |                   | Производственный метанол-сырец:   |           |                   |
| CH <sub>4</sub>     | 9580,71   | 13413,00          | CH <sub>3</sub> OH                | 62369,60  | 43658,72          |
| CH <sub>3</sub> OH  | 42,86     | 30,00             | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O | 272,45    | 132,70            |
| H <sub>2</sub>      | 16628,75  | 186242,00         | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH  | 373,13    | 139,30            |
| N <sub>2</sub>      | 1007,70   | 806,16            | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH  | 1306,00   | 395,33            |
| CO                  | 45323,75  | 36259,00          | CO <sub>2</sub>                   | 15,53     | 7,90              |
| CO <sub>2</sub>     | 26490,36  | 13486,00          | H <sub>2</sub> O                  | 10681,00  | 13291,91          |
| H <sub>2</sub> O    | 1,97      | 2,45              |                                   |           |                   |
| Итого               | 99076,09  | 250238,61         | Итого                             | 75017,71  | 57625,87          |
| Циркуляционный газ: |           |                   | Циркуляционный газ:               |           |                   |
| CH <sub>4</sub>     | 103640,79 | 145097,11         | CH <sub>4</sub>                   | 103640,79 | 145097,11         |
| CH <sub>3</sub> OH  | 7244,10   | 5070,87           | CH <sub>3</sub> OH                | 7244,10   | 5070,87           |
| H <sub>2</sub>      | 77219,57  | 864859,22         | H <sub>2</sub>                    | 77219,57  | 864859,22         |
| N <sub>2</sub>      | 10762,30  | 8609,84           | N <sub>2</sub>                    | 10762,30  | 8609,84           |
| CO                  | 12385,15  | 9908,12           | CO                                | 12385,15  | 9908,12           |
| CO <sub>2</sub>     | 44443,54  | 22625,80          | CO <sub>2</sub>                   | 44443,54  | 22625,80          |
| H <sub>2</sub> O    | 208,19    | 259,08            | H <sub>2</sub> O                  | 208,19    | 259,08            |
| Итого               | 255903,64 | 1056430,04        | Итого                             | 255903,64 | 1056430,04        |
|                     |           |                   | Продувочные и танковые газы:      |           |                   |
|                     |           |                   | CH <sub>4</sub>                   | 9767,87   | 13675,02          |
|                     |           |                   | CH <sub>3</sub> OH                | 327,30    | 229,11            |
|                     |           |                   | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O | 272,45    | 132,67            |
|                     |           |                   | H <sub>2</sub>                    | 7264,48   | 81362,16          |
|                     |           |                   | N <sub>2</sub>                    | 1007,70   | 806,16            |
|                     |           |                   | CO                                | 1169,58   | 935,66            |
|                     |           |                   | CO <sub>2</sub>                   | 4225,01   | 2150,91           |
|                     |           |                   | H <sub>2</sub> O                  | 24,02     | 29,89             |
|                     |           |                   | Итого                             | 24058,40  | 99321,58          |
| Всего               | 354979,74 | 1306668,65        |                                   | 354979,74 | 1213377,49        |

Для получения 62,189 т/ч метанола-ректификата затрачивается 892 м<sup>3</sup>/т природного газа и 70328 м<sup>3</sup>/ч топливного газа [27]. Объемная доля природного газа в составе топливного равна 20%, следовательно, расход природного газа на сжигание составляет, м<sup>3</sup>/т:

$$R_{\text{пр}} := \frac{70328 \cdot 0.2}{62.189} = 226.175$$

Общий расход природного газа на 1 т метанола-ректификата (расходный коэффициент), м<sup>3</sup>:  $R_{\text{общ}} := 892 + R_{\text{пр}} = 1.118 \times 10^3$

что соответствует показателям эксплуатации промышленных агрегатов синтеза метанола [4 с.115]

### 3.2 Технологический расчет реактора синтеза метанола

Назначение, устройство и основные размеры. Определение числа реакторов.

Диаметр реактора, м:  $D := 4.4$  Объем катализатора,  $\text{м}^3$ :  $V_{\text{катализатора}} := 140$

Производительность реактора составляет 75018 кг/ч (см. Табл.

Материальный баланс), суточная производительность равна, т/сут:

$$P_{\text{сут}} := 75.018 \cdot 24 = 1.8 \times 10^3$$

Необходимый объем катализатора для обеспечения заданной производительности,  $\text{м}^3$ :

$$V_{\text{к}} := \frac{P_{\text{сут}}}{15} = 120.029 \quad \text{где } 15 - \text{производительность катализатора по метанолу - сырцу, т/сут [29]}$$

$$\text{Необходимое число реакторов: } n := \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{катализатора}}} = 0.857$$

Следовательно, необходим один реактор. Запас производительности по катализатору, %:

$$P_{\text{запас}} := \frac{V_{\text{катализатора}} - V_{\text{к}}}{V_{\text{к}}} \cdot 100 = 16.639$$

### 3.3 Тепловой расчет

Цель расчета - определение расхода холодной смеси (поток 5), которую необходимо ввести в реактор на второй, третий и четвертый слои для обеспечения теплового режима аппарата.

Уравнение теплового баланса реактора в общем виде:  $\Phi_1 + \Phi_2 = \Phi_3 + \Phi_{\text{пот}}$ , где

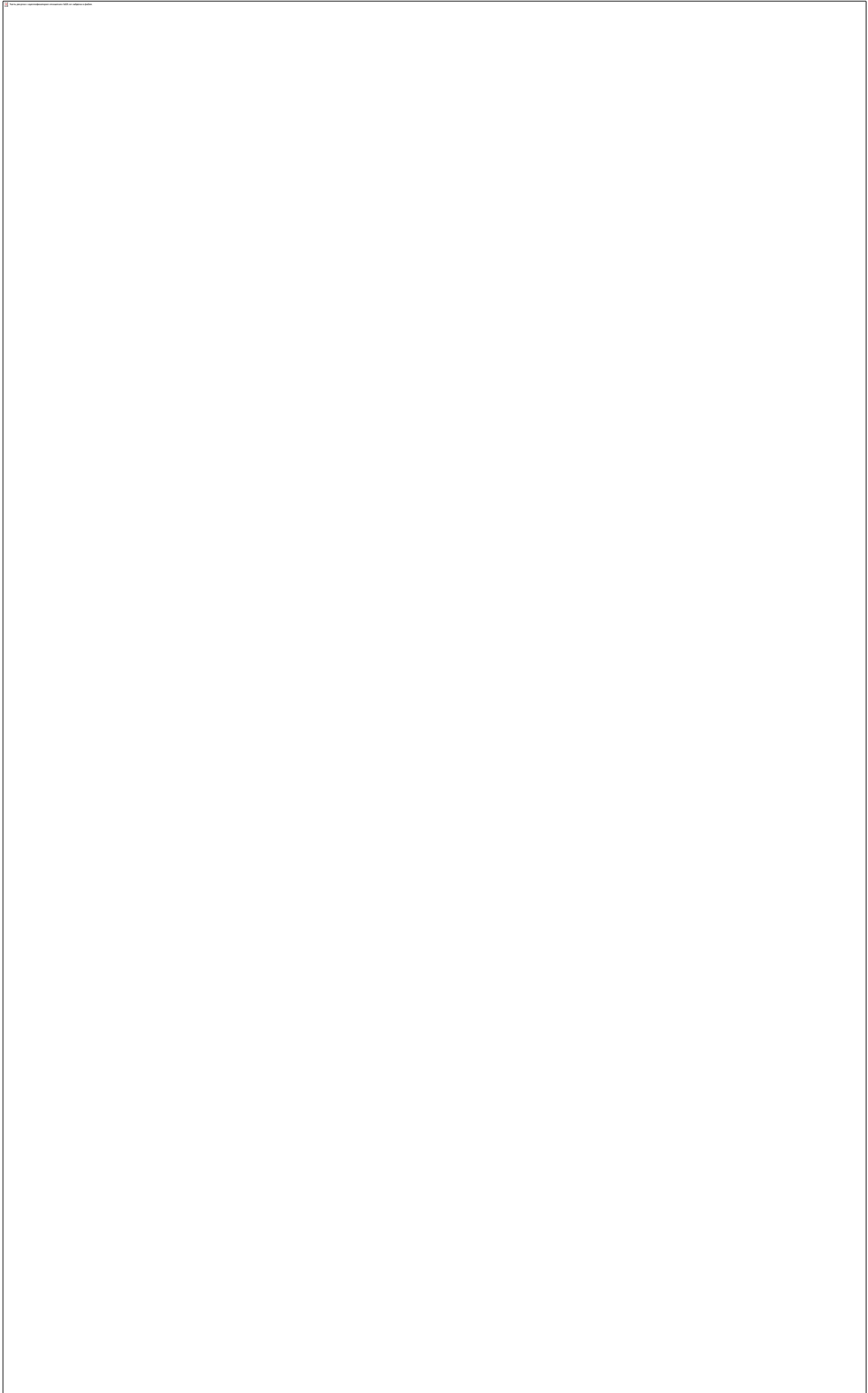
$\Phi_1$  и  $\Phi_3$  - тепловые потоки газовой смеси на входе в реактор и выходе из

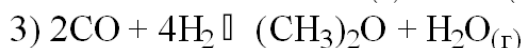
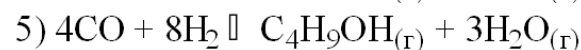
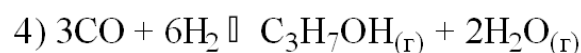
него соответственно, кВт;  $\Phi_2$  - теплота экзотермических реакций, кВт;

$\Phi_{\text{пот}}$  - теплопотери в окружающую среду, кВт.

Для подробного теплового расчета реактора, определяется доля смеси, подаваемой в газовую смесь каждого из четырех слоев катализатора.

Температура на входе в каждый слой принимается  $210^\circ\text{C}$ . В первом слое катализатора образуется 70 % метанола, 100 % диметилового эфира и спиртов  $\text{C}_3$ , 50 % спиртов  $\text{C}_4$ ; на втором - 15 % метанола, 50 % спиртов  $\text{C}_4$ , 100 % метана, в третьем и четвертом слоях 10 % и 5 % метанола соответственно [27].





$$\Delta H_{298}^0 = \sum \Delta H_{298(\text{кон})}^0 - \sum \Delta H_{298(\text{исх})}^0$$

$$\Delta H_1 := -393.51 - (-110.53) - (-241.81) = -41.17$$

$$\Delta H_2 := [-241.81 + (-201) - (-393.51)] = -49.3$$

$$\Delta H_3 := -241.81 + (-184.05) - 2 \cdot (-110.53) = -204.8$$

$$\Delta H_4 := 2(-241.81) + (-257.53) - 3 \cdot (-110.53) = -409.56$$

$$\Delta H_5 := [3(-241.81) + (-274.43) - 4 \cdot (-110.53)] = -557.74$$

$$\Delta H_6 := [-74.85 + (-241.81) - (-110.53)] = -206.13$$

Теплота экзотермических реакций  $\Phi_2$  рассчитывается по формуле [27]:

$\Phi_2 = 1000q_m n_\tau$ , кВт где  $q_m$  - теплота химической реакции, кДж/моль;  $n_\tau$  -

количество вещества, вступившего в реакцию, кмоль/с

$$\Phi_{1.2} := \frac{1000 \left[ V_{\text{бH}_2\text{O}} \cdot \Delta H_1 + 0.7 \cdot (V_{\text{1CO}_2} \cdot \Delta H_2) \dots \right. \\ \left. + V_{\text{эфира}} \cdot \Delta H_3 + V_{\text{C}_3} \cdot \Delta H_4 + 0.5 \cdot (V_{\text{C}_4} \cdot \Delta H_5) \right]}{2.3600} = 1.906 \times 10^4$$

Теплопотери в окружающую среду составляют 3% от общего прихода теплоты:

$$\Phi_{\text{пот}} := 0.03 \cdot (\Phi_{1.1} + \Phi_{1.2}) = \blacksquare \cdot 0.03 \cdot (5.656 \times 10^4 - 251.231 \cdot V_{\text{1х}} + \Phi_{1.2})$$

Объемный расход холодного (котлового) газа находится из уравнения теплового баланса реактора:

$$5.656 \times 10^4 - 251.231 \cdot V_{\text{1х}} + \Phi_{1.2} = \blacksquare \cdot \Phi_{1.3} + 2.269 \times 10^3 - 7.537 \cdot V_{\text{1х}}$$

$$V_{\text{1х}} := \frac{5.656 \times 10^4 - 2.269 \times 10^3 + \Phi_{1.2} - \Phi_{1.3}}{251.231 - 7.537} = 145.391 \text{ м}^3/\text{с}$$

Статьи теплового баланса, кВт:

$$\Phi_{1.1} := 5.656 \times 10^4 - 251.231 \cdot V_{\text{1х}} = 2.003 \times 10^4$$

$$\Phi_{\text{пот}} := 0.03 \cdot (5.656 \times 10^4 - 251.231 \cdot V_{\text{1х}} + \Phi_{1.2}) = 1.173 \times 10^3$$

$$2 \text{ слой: } V_{2\text{вх}} := V_{\text{вых1}} = 164.769$$

$$V_{\text{вых2}} := \frac{1186272.102 + 6548.81 + 13675.02 + 34.37 + 197.665}{2 \cdot 3600} = 167.601$$

Таблица 3.9.

Значения молярных теплоемкостей (2 слой)

|                                   |        | $c, \text{Дж/моль} \cdot \text{К}$ | $c^* \text{C}/(22,4 \cdot 100), \text{кДж/м}^3 \cdot \text{К}$ | $c, \text{Дж/моль} \cdot \text{К}$ | $c^* \text{C}/(22,4 \cdot 100), \text{кДж/м}^3 \cdot \text{К}$ | $c, \text{Дж/моль} \cdot \text{К}$ | $c, \text{Дж/моль} \cdot \text{К}$ | $c^* \text{C}/(22,4 \cdot 100), \text{кДж/м}^3 \cdot \text{К}$ |
|-----------------------------------|--------|------------------------------------|----------------------------------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| Компонент                         | C, %   | вход в 2 слой, T = 483K            |                                                                | поток 5, T = 318K                  |                                                                | выход из 2 слоя, T = 483K          |                                    |                                                                |
| CH <sub>4</sub>                   | 0,00   | 46,31                              | 0,0000                                                         | 36,30                              | 0,0000                                                         | 12,26                              | 46,31                              | 0,2535                                                         |
| CH <sub>3</sub> OH                | 2,65   | 58,85                              | 0,0695                                                         | 45,59                              | 0,0539                                                         | 3,21                               | 58,85                              | 0,0844                                                         |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O | 0,02   | 88,84                              | 0,0008                                                         | 58,60                              | 0,0005                                                         | 0,02                               | 88,84                              | 0,0008                                                         |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH  | 0,01   | 134,05                             | 0,0007                                                         | 79,80                              | 0,0004                                                         | 0,01                               | 134,05                             | 0,0007                                                         |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH  | 0,02   | 172,98                             | 0,0012                                                         | 101,40                             | 0,0007                                                         | 0,03                               | 172,98                             | 0,0024                                                         |
| H <sub>2</sub>                    | 73,07  | 29,06                              | 0,9480                                                         | 28,81                              | 0,9398                                                         | 73,07                              | 29,06                              | 0,9480                                                         |
| N <sub>2</sub>                    | 0,73   | 29,94                              | 0,0097                                                         | 29,24                              | 0,0095                                                         | 0,73                               | 29,94                              | 0,0097                                                         |
| CO                                | 0,84   | 30,19                              | 0,0113                                                         | 29,26                              | 0,0109                                                         | 0,84                               | 30,19                              | 0,0113                                                         |
| CO <sub>2</sub>                   | 1,91   | 44,85                              | 0,0383                                                         | 38,56                              | 0,0329                                                         | 1,91                               | 44,85                              | 0,0383                                                         |
| H <sub>2</sub> O                  | 1,05   | 35,31                              | 0,0165                                                         | 33,73                              | 0,0158                                                         | 1,05                               | 35,31                              | 0,0165                                                         |
| Сумма                             | 100,00 | -                                  | 1,0960                                                         | -                                  | 1,0644                                                         | 100,00                             | -                                  | 1,3656                                                         |

Определение тепловых потоков  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$ , кВт:

$$\Phi_{2.1} := (V_{2\text{вх}} - V_{2\text{х}}) \cdot 1.0960 \cdot 210 \dots = \blacksquare \cdot 3.792 \times 10^4 - 182.262 \cdot V_{2\text{х}} + V_{2\text{х}} \cdot 1.0644 \cdot 45$$

$$\Phi_{2.3} := V_{\text{вых}2} \cdot 1.0960 \cdot 210 = 3.858 \times 10^4$$

$$1000 \left[ V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta H_1 + 0.85 \cdot (V_{\text{CO}_2} \cdot \Delta H_2) \dots \right]$$

$$+ V_{\text{эфпра}} \cdot \Delta H_3 + V_{\text{C}_3} \cdot \Delta H_4 \dots$$

$$\left[ + V_{\text{C}_4} \cdot \Delta H_5 + V_{\text{CH}_4} \cdot \Delta H_6 \right]$$

$$\Phi_{2.2} := \frac{2.3600}{22.4} = 2.209 \times 10^4$$

$$\Phi_{2\text{пот}} := 0.03 \cdot (\Phi_{2.1} + \Phi_{2.2}) = \blacksquare \cdot 0.03 \cdot (3.792 \times 10^4 - 182.262 \cdot V_{2\text{х}} + \Phi_{2.2})$$

Объемный расход холодной смеси:

$$5.656 \times 10^4 - 251.231 \cdot V_{1\text{х}} + \Phi_{2.2} = \blacksquare \cdot \Phi_{2.3} + 2.269 \times 10^3 - 7.537 \cdot V_{2\text{х}}$$

$$V_{2\text{х}} := \frac{3.792 \times 10^4 - 1.8 \times 10^3 + \Phi_{2.2} - \Phi_{2.3}}{182.262 - 5.468} = 111.075 \quad \text{м}^3/\text{с}$$

Статьи теплового баланса, кВт:

$$\Phi_{2.1} := 3.792 \times 10^4 - 182.262 \cdot V_{2\text{х}} = 1.768 \times 10^4$$

$$\Phi_{2\text{пот}} := 0.03 \cdot (3.792 \times 10^4 - 182.262 \cdot V_{2\text{х}} + \Phi_{2.2}) = 1.193 \times 10^3$$

$$3 \text{ слой: } V_{3\text{BX}} := V_{\text{ВЫХ}2} = 167.601$$

$$V_{\text{ВЫХ}3} := \frac{1186272.102 + 6548.81 + 13675.02 \dots + 34.37 + 197.665 + 2182.936 + 11.5}{2 \cdot 3600} = 167.906$$

Таблица 3.10.

Значения молярных теплоемкостей (3 слой)

|           |       | с, Дж/моль·К            | с*С/(22,4*100), кДж/м³К | с, Дж/моль·К      | с*С/(22,4*100), кДж/м³К | С, %                      | с, Дж/моль·К | с*С/(22,4*100), кДж/м³К |
|-----------|-------|-------------------------|-------------------------|-------------------|-------------------------|---------------------------|--------------|-------------------------|
| Компонент | С, %  | вход в 3 слой, Т = 483К |                         | поток 5, Т = 318К |                         | выход из 3 слоя, Т = 483К |              |                         |
| CH4       | 12,26 | 46,31                   | 0,2535                  | 36,30             | 0,1987                  | 12,26                     | 46,31        | 0,2535                  |
| CH3OH     | 3,21  | 58,85                   | 0,0844                  | 45,59             | 0,0654                  | 3,59                      | 58,85        | 0,0944                  |
| (CH3)2O   | 0,02  | 88,84                   | 0,0008                  | 58,60             | 0,0005                  | 0,02                      | 88,84        | 0,0008                  |
| C3H7OH    | 0,01  | 134,05                  | 0,0007                  | 79,80             | 0,0004                  | 0,01                      | 134,05       | 0,0007                  |
| C4H9OH    | 0,03  | 172,98                  | 0,0024                  | 101,40            | 0,0014                  | 0,03                      | 172,98       | 0,0024                  |
| H2        | 73,07 | 29,06                   | 0,9480                  | 28,81             | 0,9398                  | 73,07                     | 29,06        | 0,9480                  |
| N2        | 0,73  | 29,94                   | 0,0097                  | 29,24             | 0,0095                  | 0,73                      | 29,94        | 0,0097                  |
| CO        | 0,84  | 30,19                   | 0,0113                  | 29,26             | 0,0109                  | 0,84                      | 30,19        | 0,0113                  |
| CO2       | 1,91  | 44,85                   | 0,0383                  | 38,56             | 0,0329                  | 1,91                      | 44,85        | 0,0383                  |
| H2O       | 1,05  | 35,31                   | 0,0165                  | 33,73             | 0,0158                  | 1,05                      | 35,31        | 0,0165                  |

Определение тепловых потоков  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$ , кВт:

$$\Phi_{3.1} := (V_{3\text{BX}} - V_{3\text{X}}) \cdot 1.3656 \cdot 210 \dots = \blacksquare \cdot 4.806 \times 10^4 - 229.383 \cdot V_{3\text{X}} + V_{2\text{X}} \cdot 1.2754 \cdot 45$$

$$\Phi_{3.3} := V_{\text{ВЫХ}3} \cdot 1.3755 \cdot 210 = 4.85 \times 10^4$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta H_1 + 0.95 \cdot (V_{\text{CO}_2} \cdot \Delta H_2) = 3.393 \times 10^6$$

$$\frac{1000(3.393 \times 10^6 + V_{\text{эфир}} \cdot \Delta H_3 \dots + V_{\text{C}_3} \cdot \Delta H_4 + V_{\text{C}_4} \cdot \Delta H_5 + V_{5\text{CH}_4} \cdot \Delta H_6)}{2 \cdot 3600}$$

$$\Phi_{3.2} := \frac{2 \cdot 3600}{22.4} = 2.343 \times 10^4$$

$$\Phi_{\text{пот}} := 0.03 \cdot (\Phi_{3.1} + \Phi_{3.2}) = \blacksquare \cdot 0.03 \cdot (4.806 \times 10^4 - 229.383 \cdot V_{3\text{X}} + \Phi_{3.2})$$

$$V_{3\text{X}} := \frac{4.806 \times 10^4 - 2.145 \times 10^3 + \Phi_{3.2} - \Phi_{3.3}}{229.383 - 6.881} = 93.684 \text{ м}^3/\text{с}$$

Статьи теплового баланса, кВт:

$$\Phi_{3.1} := 4.806 \times 10^4 - 229.383 \cdot V_{3\text{X}} = 2.657 \times 10^4$$

$$\Phi_{3\text{пот}} := 0.03 \cdot (4.806 \times 10^4 - 229.383 \cdot V_{3\text{х}} + \Phi_{3,2}) = 1.5 \times 10^3$$

$$4 \text{ слой: } V_{4\text{вх}} := V_{\text{вых}3} = 167.906 \quad V_{\text{вых}4} := \frac{1213377.49}{2 \cdot 3600} = 168.525$$

Таблица 3.11.

Значения молярных теплоемкостей (3 слой)

|           |        | с, Дж/моль·К            | с*С/(22,4*100), кДж/м³К | с, Дж/моль·К      | с*С/(22,4*100), кДж/м³К | с, %                      | с, Дж/моль·К | с*С/(22,4*100), кДж/м³К |
|-----------|--------|-------------------------|-------------------------|-------------------|-------------------------|---------------------------|--------------|-------------------------|
| Компонент | С, %   | вход в 4 слой, Т = 483К |                         | поток 5, Т = 318К |                         | выход из 4 слоя, Т = 523К |              |                         |
| CH4       | 12,26  | 46,31                   | 0,2535                  | 36,30             | 0,1987                  | 12,26                     | 48,60        | 0,2660                  |
| CH3OH     | 3,59   | 58,85                   | 0,0944                  | 45,59             | 0,0731                  | 3,78                      | 61,81        | 0,1043                  |
| (CH3)2O   | 0,02   | 88,84                   | 0,0008                  | 58,60             | 0,0005                  | 0,02                      | 96,30        | 0,0009                  |
| C3H7OH    | 0,01   | 134,05                  | 0,0007                  | 79,80             | 0,0004                  | 0,01                      | 131,30       | 0,0006                  |
| C4H9OH    | 0,03   | 172,98                  | 0,0024                  | 101,40            | 0,0014                  | 0,03                      | 166,69       | 0,0023                  |
| H2        | 73,07  | 29,06                   | 0,9480                  | 28,81             | 0,9398                  | 73,07                     | 29,16        | 0,9512                  |
| N2        | 0,73   | 29,94                   | 0,0097                  | 29,24             | 0,0095                  | 0,73                      | 30,11        | 0,0098                  |
| CO        | 0,84   | 30,19                   | 0,0113                  | 29,26             | 0,0109                  | 0,84                      | 30,38        | 0,0114                  |
| CO2       | 1,91   | 44,85                   | 0,0383                  | 38,56             | 0,0329                  | 1,91                      | 45,75        | 0,0391                  |
| H2O       | 1,05   | 35,31                   | 0,0165                  | 33,73             | 0,0158                  | 1,05                      | 35,72        | 0,0167                  |
| Сумма     | 100,00 | -                       | 1,3755                  | -                 | 1,2831                  | 100,00                    | -            | 1,4023                  |

Определение тепловых потоков  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$ , кВт:

$$\Phi_{4,1} := (V_{4\text{вх}} - V_{4\text{х}}) \cdot 1.3755 \cdot 210 \dots = \blacksquare \cdot 4.85 \times 10^4 - 231.115 \cdot V_{4\text{х}} + V_{4\text{х}} \cdot 1.2831 \cdot 45$$

$$\Phi_{4,3} := V_{\text{вых}4} \cdot 1.4023 \cdot 250 = 5.908 \times 10^4$$

$$\frac{1000(V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta H_1 + V_{\text{CO}_2} \cdot \Delta H_2 \dots + V_{\text{эфир}} \cdot \Delta H_3 + V_{\text{C}_3} \cdot \Delta H_4 \dots + V_{\text{C}_4} \cdot \Delta H_5 + V_{\text{CH}_4} \cdot \Delta H_6 \dots)}{2 \cdot 3600}$$

$$\Phi_{4,2} := \frac{2 \cdot 3600}{22.4} = 2.41 \times 10^4$$

$$\Phi_{4\text{пот}} := 0.03 \cdot (\Phi_{4,1} + \Phi_{4,2}) = \blacksquare \cdot 0.03 \cdot (4.85 \times 10^4 - 231.115 \cdot V_{4\text{х}} + \Phi_{4,2})$$

$$V_{4\text{х}} := \frac{4.85 \times 10^4 - 2.178 \times 10^3 + \Phi_{4,2} - \Phi_{4,3}}{231.115 - 6.933} = 50.606 \text{ м}^3/\text{с}$$

Статьи теплового баланса, кВт:

$$\Phi_{4,1} := 4.85 \times 10^4 - 231.115 \cdot V_{4\text{х}} = 3.68 \times 10^4$$

$$\Phi_{4\text{пот}} := 0.03 \cdot (4.85 \times 10^4 - 231.115 \cdot V_{4\text{х}} + \Phi_{4,2}) = 1.827 \times 10^3$$

Данные сводятся в таблицу теплового баланса.

Таблица 3.12.

## Значения молярных теплоемкостей (3 слой)

| Приход                          | кВт    | Расход                         | кВт    |
|---------------------------------|--------|--------------------------------|--------|
| 1 слой                          |        |                                |        |
| Тепловой поток газовой смеси    | 20033  | Тепловой поток газовой смеси   | 37923  |
| Теплота экзотермических реакций | 19063  | Теплопотери в окружающую среду | 1173   |
| 2 слой                          |        |                                |        |
| Тепловой поток газовой смеси    | 17675  | Тепловой поток газовой смеси   | 38575  |
| Теплота экзотермических реакций | 22092  | Теплопотери в окружающую среду | 1193   |
| 3 слой                          |        |                                |        |
| Тепловой поток газовой смеси    | 26568  | Тепловой поток газовой смеси   | 48500  |
| Теплота экзотермических реакций | 23433  | Теплопотери в окружающую среду | 1500   |
| 4 слой                          |        |                                |        |
| Тепловой поток газовой смеси    | 36804  | Тепловой поток газовой смеси   | 59081  |
| Теплота экзотермических реакций | 24103  | Теплопотери в окружающую среду | 1827   |
| Сумма                           | 189771 |                                | 189772 |

Расчет реактора

Объемный расход газовой смеси на выходе из реактора (см. состав поток 6) при температуре  $T=523\text{K}$  и давлении  $p=9\text{МПа}$  составит,  $\text{м}^3/\text{с}$ :

$$V_{\text{выход}} := \frac{V_{1\_6}}{2 \cdot 3600} \cdot \frac{523 \cdot 101325}{273 \cdot 9 \cdot 10^6} = 3.891$$

Время пребывания газовой смеси в слое катализатора (при пороздности слоя катализатора) [27]

$$\epsilon := 0.4$$

$$\text{фиктивное, с: } \tau_{\text{ф}} := \frac{V_{\text{катализатора}}}{V_{\text{выход}}} = 35.985 \quad \text{истинное, с: } \tau := \tau_{\text{ф}} \cdot \epsilon = 14.394$$

Объемный расход газовой смеси на входе в реактор составляет (рассчитано ранее),  $\text{м}^3/\text{ч}$ :  $V_{\text{вход}} := 1306668.6$

Объемная скорость газовой смеси равна,  $\text{ч}^{-1}$ :

$$V_{\text{об}} := \frac{V_{\text{вход}}}{V_{\text{катализатора}}} = 9.333 \times 10^3$$

Высота слоя катализатора в реакторе  $h$ , м:  $S := 0.785 \cdot D^2 = 15.198 \text{ м}^2$

$$h := \frac{V_{\text{катализатора}}}{S} = 9.212 \quad \text{при общей высоте реактора } 17,5 \text{ м.}$$

Диаметр штуцеров для входа и выхода газов (жидкостей), м:

$$d_{\text{вх}} := 1.13 \sqrt{\frac{\frac{V_{\text{вход}}}{2 \cdot 3600} \cdot \frac{483 \cdot 101325}{273 \cdot 9 \cdot 10^6}}{\omega}} = 0.48$$

Оптимальная скорость  
движения реагентов  
 $\omega := 20 \text{ м/с [27]}$

$$d_{\text{вых}} := 1.13 \sqrt{\frac{V_{\text{выход}}}{\omega}} = 0.498$$

### 3.4 Расчет теплообменника

Исходные данные: Температура газа на выходе из колонны синтеза -  $250^\circ\text{C}$   
Состав газа (табл. Материальный баланс);

Плотность газа [29] -  $0,486 \text{ кг/м}^3$  (трубное пространство), давление 9 МПа

Количество газа, поступающего в межтрубное пространство -  $1.111 \times 10^6 \text{ м}^3/\text{ч}$ ; доля холодных байпасов от общей газовой нагрузки принята 15%,  
отсюда :  $1306668.65 \cdot 0.85 = 1.111 \cdot 10^6$

Давление - 9 МПа ,температура газа на входе -  $50^\circ\text{C}$  на выходе -  $210^\circ\text{C}$

Плотность газа -  $0,465 \text{ кг/м}^3$  [29](межтрубное пространство)

Уравнение теплового баланса теплообменника [29]:

$$V_{\text{вх.тр}} \cdot \gamma_{\text{тр}} \cdot \left( \begin{array}{l} C_{\text{рвх.тр}} \cdot t_{\text{вх.тр}} \dots \\ (+ C_{\text{рвых.тр}} \cdot t_{\text{вых.тр}}) \end{array} \right) = \alpha \cdot V_{\text{вх.мтр}} \cdot \gamma_{\text{мтр}} \cdot \left( \begin{array}{l} C_{\text{рвх.мтр}} \cdot t_{\text{вх.мтр}} \dots \\ (+ C_{\text{рвых.мтр}} \cdot t_{\text{вых.мтр}}) \end{array} \right)$$

где индексы обозначают - вх.тр - вход в трубное пространство; вых.мтр - выход из межтрубного пространства.

Теплоемкость газовой смеси в трубном пространстве при  $250^\circ\text{C}$  составляет:

$C = a + bt + c/t^2$ , где  $a, b, c$  - коэффициенты

$$C_{\text{рCO}_2} := 41.14 + 9.04 \cdot 250 + \frac{(-8.53)}{250^2} = 2.301 \times 10^3 \text{ Дж/кг}^\circ\text{C}$$

$$C_{\text{рCO}} := 28.41 + 4.10 \cdot 250 + \frac{(-0.46)}{250^2} = 1.053 \times 10^3 \text{ Дж/кг}^\circ\text{C}$$

$$C_{\text{рH}_2} := 27.28 + 3.26 \cdot 250 + \frac{0.502}{250^2} = 842.28 \text{ Дж/кг}^\circ\text{C}$$

$$C_{\text{рCH}_4} := 17.45 + 60.46 \cdot 250 + \frac{(-1.117)}{250^2} = 1.513 \times 10^4 \text{ Дж/кг}^\circ\text{C}$$

$$C_{\text{рN}_2} := 27.87 + 4.27 \cdot 250 = 1.095 \times 10^3 \text{ Дж/кг}^\circ\text{C}$$

$$C_{\text{рH}_2\text{O}} := 30 + 10.71 \cdot 250 + \frac{0.33}{250^2} = 2.708 \times 10^3 \text{ Дж/кг}^\circ\text{C}$$

$$C_{p\text{CH}_3\text{OH}} := 15.28 + 3.26 \cdot 250 + \frac{(-31.04)}{250^2} = 830.28 \text{ Дж/кг}^\circ\text{C}$$

Массовые доли компонентов, кмоль (поток 6):

$$n_{\text{CO}_2} := \frac{V_{1\_6\text{CO}_2}}{22.4} = 1.106 \times 10^3 \quad n_{\text{CH}_4} := \frac{V_{1\_6\text{CH}_4}}{22.4} = 7.088 \times 10^3$$

$$n_{\text{CO}} := \frac{V_{1\_6\text{CO}}}{22.4} = 484.097 \quad n_{\text{N}_2} := \frac{V_{1\_6\text{N}_2}}{22.4} = 420.377$$

$$n_{\text{H}_2} := \frac{V_{1\_6\text{H}_2}}{22.4} = 4.232 \times 10^4 \quad n_{\text{CH}_3\text{OH}} := \frac{V_{1\_6\text{CH}_3\text{OH}}}{22.4} = 2.186 \times 10^3$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} := \frac{V_{1\_6\text{H}_2\text{O}}}{22.4} = 606.28$$

$$C_{p\text{вх.тр}} := \left( \frac{n_{\text{CO}_2}}{1000} \cdot C_{p\text{CO}_2} + \frac{n_{\text{CO}}}{1000} \cdot C_{p\text{CO}} \dots \right) = 1.499 \times 10^5$$

$$+ \frac{n_{\text{H}_2}}{1000} \cdot C_{p\text{H}_2} + \frac{n_{\text{CH}_4}}{1000} \cdot C_{p\text{CH}_4} \dots$$

$$+ \frac{n_{\text{N}_2}}{1000} \cdot C_{p\text{N}_2} + \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}}{1000} \cdot C_{p\text{CH}_3\text{OH}} \dots$$

$$\left( + \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{1000} \cdot C_{p\text{H}_2\text{O}} \right)$$

В межтрубном пространстве при  $50^\circ\text{C}$ , Дж/кг $^\circ\text{C}$ :

$$C_{p1\text{CO}_2} := 41.14 + 9.04 \cdot 50 + \frac{(-8.53)}{50^2} = 493.137$$

$$C_{p1\text{CO}} := 28.41 + 4.10 \cdot 50 + \frac{(-0.46)}{50^2} = 233.41$$

$$C_{p1\text{H}_2} := 27.28 + 3.26 \cdot 50 + \frac{0.502}{50^2} = 190.28$$

$$C_{p1\text{CH}_4} := 17.45 + 60.46 \cdot 50 + \frac{(-1.117)}{50^2} = 3.04 \times 10^3$$

$$C_{p1\text{N}_2} := 27.87 + 4.27 \cdot 50 = 241.37$$

$$C_{p1\text{CH}_3\text{OH}} := 15.28 + 3.26 \cdot 50 + \frac{(-31.04)}{50^2} = 178.268$$

$$C_{p1\text{H}_2\text{O}} := 30 + 10.71 \cdot 50 + \frac{0.33}{50^2} = 565.5$$

Массовые доли компонентов, кмоль (поток 3):

$$n_{2\text{CO}_2} := \frac{37273.44}{22.4} = 1.664 \times 10^3 \quad n_{2\text{CH}_4} := \frac{158510.21}{22.4} = 7.076 \times 10^3$$

$$n_{2\text{CO}} := \frac{46166.75}{22.4} = 2.061 \times 10^3 \quad n_{2\text{N}_2} := \frac{9416.45}{22.4} = 420.377$$

$$n_{2\text{H}_2} := \frac{1051111.01}{22.4} = 4.692 \times 10^4 \quad n_{2\text{CH}_3\text{OH}} := \frac{5100.58}{22.4} = 227.704$$

$$n_{2\text{H}_2\text{O}} := \frac{261.57}{22.4} = 11.677$$

$$C_{\text{рв.мтр}} := \left( \frac{n_{\text{CO}_2}}{1000} \cdot C_{\text{р1CO}_2} + \frac{n_{2\text{CO}}}{1000} \cdot C_{\text{р1CO}} \dots \right) = 3.162 \times 10^4 \text{ Дж/кг}^\circ\text{C}:$$

$$+ \frac{n_{2\text{H}_2}}{1000} \cdot C_{\text{р1H}_2} + \frac{n_{2\text{CH}_4}}{1000} \cdot C_{\text{р1CH}_4} \dots$$

$$+ \frac{n_{2\text{N}_2}}{1000} \cdot C_{\text{р1N}_2} + \frac{n_{2\text{CH}_3\text{OH}}}{1000} \cdot C_{\text{р1CH}_3\text{OH}} \dots$$

$$\left( + \frac{n_{2\text{H}_2\text{O}}}{1000} \cdot C_{\text{р1H}_2\text{O}} \right)$$

В межтрубном пространстве при 210 °C, Дж/кг\*°C:

$$C_{\text{р2CO}_2} := 41.14 + 9.04 \cdot 210 + \frac{(-8.53)}{210^2} = 1.94 \times 10^3$$

$$C_{\text{р2CH}_4} := 17.45 + 60.46 \cdot 210 + \frac{(-1.117)}{210^2} = 1.271 \times 10^4$$

$$C_{\text{р2CO}} := 28.41 + 4.10 \cdot 210 + \frac{(-0.46)}{210^2} = 889.41$$

$$C_{\text{р2N}_2} := 27.87 + 4.27 \cdot 210 = 924.57$$

$$C_{\text{р2H}_2} := 27.28 + 3.26 \cdot 210 + \frac{0.502}{210^2} = 711.88$$

$$C_{\text{р2CH}_3\text{OH}} := 15.28 + 3.26 \cdot 210 + \frac{(-31.04)}{210^2} = 699.879$$

$$C_{\text{р2H}_2\text{O}} := 30 + 10.71 \cdot 210 + \frac{0.33}{210^2} = 2.279 \times 10^3$$

$$C_{\text{рвых.мтр}} := \left( \frac{n_{2\text{CO}_2}}{1000} \cdot C_{\text{р2CO}_2} + \frac{n_{2\text{CO}}}{1000} \cdot C_{\text{р2CO}} \dots \right) = 1.29 \times 10^5$$

$$+ \frac{n_{2\text{H}_2}}{1000} \cdot C_{\text{р2H}_2} + \frac{n_{2\text{CH}_4}}{1000} \cdot C_{\text{р2CH}_4} \dots$$

$$+ \frac{n_{2\text{N}_2}}{1000} \cdot C_{\text{р2N}_2} + \frac{n_{2\text{CH}_3\text{OH}}}{1000} \cdot C_{\text{р2CH}_3\text{OH}} \dots$$

$$\left( + \frac{n_{2\text{H}_2\text{O}}}{1000} \cdot C_{\text{р2H}_2\text{O}} \right)$$

Подставляем значения величин в уравнение теплового баланса:

$$\begin{aligned}
 & 1213377 \dots = 1.111 \times 10^3 \dots \\
 & + 0.486 \cdot \left( C_{\text{рвх.тр}} \cdot 523 \dots \right) + 0.465 \cdot \left( C_{\text{рв.мтр}} \cdot 483 \dots \right) \\
 & \left( + 3.301 \times 10^6 \cdot t_{\text{вых.тр}} \right) \left( + C_{\text{рвых.мтр}} \cdot 323 \right) \\
 & \frac{1.111 \cdot 10^6 \cdot 0.465 \cdot \left( C_{\text{рвых.мтр}} \cdot 483 \dots \right)}{\left( + C_{\text{рв.мтр}} \cdot 323 \right)} \\
 & t_{\text{вых.тр}} := \frac{C_{\text{рвх.тр}} \cdot 523 - \frac{1.111 \cdot 10^6 \cdot 0.465 \cdot \left( C_{\text{рвых.мтр}} \cdot 483 \dots \right)}{\left( + C_{\text{рв.мтр}} \cdot 323 \right)}}{1213377.49 \cdot 0.486} = 116.005 \\
 & \frac{1.28 \times 10^5}{1.28 \times 10^5}
 \end{aligned}$$

Определение поверхности теплообменника

Трубное пространство

Средняя температура газа, °C:  $t_{\text{ср.тр}} := \frac{250 + t_{\text{вых.тр}}}{2} = 183.002$

объем газа при реальных условиях, м³:

$$V_{\text{ртр}} := \frac{1213377.49 \cdot (273 + t_{\text{ср.тр}})}{90 \cdot 273} = 2.252 \times 10^4$$

Масса газа, кг:  $G_{\text{тр}} := 1213377.49 \cdot 0.486 = 5.897 \times 10^5$

Живое сечение трубного пространства, м² [29]:  $S_{\text{тр}} := 0.452$

линейная скорость газа, м/с:  $\omega_{\text{тр}} := \frac{V_{\text{ртр}}}{3600 \cdot S_{\text{тр}}} = 13.839$

Массовая скорость газа, кг/(м²\*с):  $g_{\text{тр}} := \frac{G_{\text{тр}}}{3600 \cdot S_{\text{тр}}} = 362.403$

Теплоемкость газа при  $t = 183^\circ\text{C}$ , Дж/(кг\*°C):

$$\begin{aligned}
 & \frac{1.111 \cdot 10^6 \cdot 0.465 \cdot \left( C_{\text{рвых.мтр}} \cdot 483 \dots \right)}{\left( + C_{\text{рв.мтр}} \cdot 323 \right)} \\
 & C_{\text{ртр}} := \frac{C_{\text{рвх.тр}} \cdot 523 - \frac{1.111 \cdot 10^6 \cdot 0.465 \cdot \left( C_{\text{рвых.мтр}} \cdot 483 \dots \right)}{\left( + C_{\text{рв.мтр}} \cdot 323 \right)}}{1213377.49 \cdot 0.486} = 3.256 \times 10^4 \\
 & \left( t_{\text{ср.тр}} + 273 \right)
 \end{aligned}$$

Коэффициент динамической вязкости газа, Па\*с [29]:

$$\mu_{\text{тр1}} := 0.000028 \text{ или } \mu_{\text{тр2}} := 0.1008 \text{ кг/(м*ч)}$$

Теплопроводность газа, ккал/(м\*ч\*°C):

$$\lambda_{\text{тр1}} := 432.07 \text{ Дж/(кг*°C)} \text{ или } \lambda_{\text{тр2}} := 0.1032 \text{ ккал/(м*ч*°C)}$$

Критерий Прандтля:  $Pr_{\text{тр}} := \frac{C_{\text{ртр}} \cdot \mu_{\text{тр2}}}{\lambda_{\text{тр1}}} = 7.597$

Тепло, переданное газом, выходящим из колонны синтеза, Дж/ч:

$$Q_{\text{тр}} := 189772 \cdot 3600000 = 6.832 \times 10^{11} \quad \text{где } 189772 - \text{ количество тепла на выходе из колонны, кВт}$$

$$A_{\text{тр}} := 14 \cdot \frac{\lambda_{\text{тр}2}}{\mu_{\text{тр}2}^{0.8}} \cdot \left( \frac{Pr_{\text{тр}}}{0.73} \right)^{0.4} = 23.119$$

Коэффициент теплоотдачи газа, проходящего по трубному пространству, к стенкам трубок [30]:

$$d_{\text{вн}} := 0.0014$$

$$\alpha_{\text{тр}1} := A_{\text{тр}} \cdot g_{\text{тр}}^{0.8} \cdot d_{\text{вн}}^{-0.2} = 9.603 \times 10^3 \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C}) \text{ или}$$

$$\alpha_{\text{тр}2} := \alpha_{\text{тр}1} \cdot 4.184 = 4.018 \times 10^4 \text{ кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C})$$

Межтрубное пространство:

$$t_{\text{ср.мтр}} := \frac{50 + 210}{2} = 130 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$V_{\text{рмтр}} := \frac{1.111 \cdot 10^6 \cdot |273 + t_{\text{ср.мтр}}|}{90 \cdot 273} = 1.822 \times 10^4 \text{ м}^3$$

$$G_{\text{мтр}} := 1.111 \cdot 10^6 \cdot 0.465 = 5.166 \times 10^5 \text{ кг}$$

Живое сечение межтрубного пространства между перегородками, м²:

$$S_{\text{мтр}} := 0.566$$

$$\text{линейная скорость газа, м/с: } \omega_{\text{мтр}} := \frac{V_{\text{рмтр}}}{3600 \cdot S_{\text{мтр}}} = 8.943$$

$$\text{Массовая скорость газа, кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}): g_{\text{мтр}} := \frac{G_{\text{мтр}}}{3600 \cdot 0.45} = 318.898$$

Теплоемкость газа, Дж/(кг·°C):

$$C_{\text{рмтр}} := \frac{C_{\text{рвх.тр}} \cdot 523 - \frac{1.111 \cdot 10^6 \cdot 0.465 \cdot (C_{\text{рвых.мтр}} \cdot 483 + C_{\text{рв.мтр}} \cdot 323)}{1213377.49 \cdot 0.486}}{t_{\text{ср.мтр}} + 273} = 3.685 \times 10^4$$

$$\text{Коэффициент динамической вязкости, Па*с [29]: } \mu_{\text{мтр}1} := 0.0000207 \quad \mu_{\text{мтр}2} := 0.074 \text{ кг}/(\text{м} \cdot \text{ч})$$

Теплопроводность газа, ккал/(м·ч·°C) [29]

$$\lambda_{\text{мтр}1} := 319.45 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C}) \text{ или } \lambda_{\text{мтр}2} := 0.0736 \text{ ккал}/(\text{м} \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C})$$

$$\text{Критерий Прандтля: } Pr_{\text{мтр}} := \frac{C_{\text{рмтр}} \cdot \mu_{\text{мтр}2}}{\lambda_{\text{мтр}1}} = 8.535 \quad Pr := \frac{Pr_{\text{тр}} + Pr_{\text{мтр}}}{2} = 8.066$$

Коэффициент теплоотдачи газа от стенок трубок к газу, движущемуся в межтрубном пространстве:

$$A_{\text{мтр}} := 0.385 \cdot 3600^{0.56} \cdot \frac{\lambda_{\text{мтр}2}}{\mu_{\text{мтр}2}^{0.56}} \cdot Pr^{0.3} = 22.341$$

$$K_1 := 1.3 \text{ при шахматном расположении трубок [29]} \quad K_2 := 0.6 \quad d_{\text{н}} := 0.016$$

$$\alpha_{\text{мтр}1} := K_1 \cdot K_2 A_{\text{мтр}} \cdot g_{\text{мтр}}^{0.56} \cdot d_{\text{н}}^{-0.44} = 2.713 \times 10^3 \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C}) \text{ или}$$

$$\alpha_{\text{мтр}2} := \alpha_{\text{мтр}1} \cdot 4.184 = 1.135 \times 10^4 \text{ кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C})$$

Коэффициент теплопередачи( без учета загрязнений стенок трубок),

$\kappa$  Дж/(м<sup>2</sup>\*ч\*°С): толщина теплопередающей  
 $\delta_{ст} := 0.0014$  стенки аппарата, м [29]

$$\lambda_{ст} := 62.802$$

коэффициент  
теплопроводности  
материала стенки, Вт/(м  
град) [29]

$$K := \frac{1}{\left(\frac{1}{\alpha_{тр2}}\right) + \left(\frac{\delta_{ст}}{\lambda_{ст}}\right) + \left(\frac{1}{\alpha_{мтр2}}\right)} = 7.392 \times 10^3$$

Средняя разность температур в  
теплообменнике:

|     |                         |     |  |
|-----|-------------------------|-----|--|
| 250 | трубное                 | 116 |  |
| 210 | межтрубное пространство | 50  |  |
| 40  |                         | 66  |  |

$$\Delta t_{cp} := \frac{40 + 66}{2} = 53$$

Поверхность теплообмена определяется по формуле, м<sup>2</sup> [29]:

$$F := \frac{Q_{тр}}{K \Delta t_{cp} \cdot 1000} = 1.744 \times 10^3$$

Запас поверхности теплообмена, учитывая, что поверхность принятого  
теплообменника равна 1900 м<sup>2</sup>, составляет, %:

$$\text{Запас} := \frac{1900 - F}{F} \cdot 100 = 14.116$$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной бакалаврской работе разработана технология получения технического метанола.

По итогам работы:

Выполнен литературный обзор по: гидросероочистке природного газа, получению синтез-газа, физико-химическим основам синтеза метанола, методам и технологическим особенностям узлов синтеза и выделения метанола, конструктивным особенностям реакторов синтеза.

Разработан технологический процесс получения метанола, представлены аппаратурно-технологические схемы синтеза и выделения.

Проведены расчеты материального, теплового баланса производства при повышенной нагрузке, на основании которых было подобрано реакционное и теплообменное оборудование.

Представленная технологическая схема позволяет обеспечить общую производительность, составляющую 500 000 тонн в год.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технологический регламент производства метанола мощностью 450тыс тонн в год. ОАО «Тольяттиазот». – 113с.
2. Демидов, Д.В. Пароуглекислотная конверсия метана как метод получения синтез – газа заданного состава для малогабаритных производств метанола и синтетических углеводородов/ Д.В. Демидов, М.Б. Розенкевич, Ю.А. Сахаровский // Инновации в науке. – 2012. – №8-1.– С.15.
3. Тимофеев, В.С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: учеб. пособие для вузов/ В.С.Тимофеев, Л.А. Серафимов. – 2-е изд., перераб. – М.: Высш. шк., 2003. – 536 с.
4. M. Behrens, F. Girgsdies, A. Trunschke, R. Schlögl, Minerals as model compounds for Cu/ZnO catalyst precursors: Structural and thermal properties and IR spectra of mineral and synthetic (zincian) malachite, roasite and aurichalcite and a catalyst precursor mixture. Eur.J. Inorg. Chem. 1347–1357 (2009).
5. Технология синтетического метанола/ М.М. Караваев, В.Е. Леонов, И.Г. Попов [и др.]; Под ред. Проф. Караваева М.М. – М.: Химия, 1984. -240с.
6. Methanol Technologies: Methanol plants keep getting bigger, Nitrogen +Syngas, 316, 2012.
7. J. Ott, V. Gronemann, F. Pontzen, E. Fiedler, G. Grossmann, B. Kersebohm, G. Weiss, C. Witte, Ullmann's Encyclopedia of Technical Chemistry, 7th edn. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim), p. 150, 2013.
8. Кутепов, А.М. Общая химическая технология: учеб. для техн. вузов/ А.М. Кутепов, Т.И Бодарева, М.Г. Беренгартен. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Высш.шк., 1990 – 520с.

9. Калечиц, И.В. Химические вещества из угля. Пер. с нем./ Под ред. И.В. Калечица – М.: Химия, 1980. – 616с.
10. Мищенко, К.П. Краткий справочник физико – химических величин/ Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя, Л.: Химия, 1974г. – 200с.
11. Патент на полезную модель Российская Федерация, МПК В01J8/08 Реактор синтеза метанола/ В.Н. Махлай, С.В. Афанасьев, А.В. Макаров, В.А. Семенова и др; №2006106110/04. Заявл. 28.02.06. опубл. 20.08.08. Бюл. №23.
12. Орлов А.А. Современные технологии производства метанола в разработках фирмы «Метанол Казале»/ А.С. Хорьков, Метанол Казале//Газохимия. – 2009. №7. – С.1-9.
13. T. Wurzel, Lurgi MegaMethanol Technology-Delivering the Building Blocks for the Future. Fuel and Monomer demand. Oil Gas Eur. Mag., 2, 92–96 (2007).
14. D.L. Chiavassa, S.E. Collins, A.L. Bonivardi, M.A. Baltanás, Chem. Eng. J. 150, 204–212.
15. U. Zardi, G. Pagani, US Patent 5756048, 1998.
16. Питер М Робертс, Крупнотоннажные метанольные агрегаты – альтернативный путь модернизации природного газа/ М.В.Тарарышкин// Компания Джонсон Матти, Великобритания ,Creon Methanol Conference Moscow May 2006. -14с.
17. I. Dincer, Int. J. Hydrogen Energy 37, 1954–1971 (2012)
18. ГОСТ 2222 – 95 Метанол технический, 1995. – 19 с.
19. J.B. Hansen, in AIChE National Meeting, Conference Proceedings 100-115 (1990).
20. J.-L. Wang, C.-X. Miao, X.-Y. Dou, J. Gao, L.-N. He, Curr. Org. Chem. 15(5), 621–646 (2011).
21. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии/ А.Г. Касаткин. – М.: Химия, 1973. – 784 с.

22. Рид. Р. Свойства газов и жидкостей/ Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд.- пер с англ.- Л.: Химия, 1982. – 592 с.
23. Справочник химика, т.1. М.: Химия, 1962. -752с.
24. Общая химическая технология: учебник для химико-технологических специальностей/ под ред. И.П. Мухлёнова. Т.2. Важнейшие химические производства. - М.: Высш. шк., 1984. – 264 с.
25. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Изд. 7-е, пер. и доп. В трех томах. Т.3. Неорганические и элементоорганические соединения. Под ред. Лазарева Н.В., Левиной Э.Н. – Л.: Химия, 1977. -608с.
26. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Изд. 7-е, пер. и доп. В трех томах. Т.1. Органические вещества. Под ред. Лазарева Н.В., Левиной Э.Н. – Л.: Химия, 1976. -592с.
27. Гутник, С.П. Расчеты по технологии органического синтеза/ С.П. Гутник. - М: Химия, 1988. – 272 с.
28. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного и нефтехимического синтеза: Учебник для вузов. – М: Химия, 1981. – 608 с.
29. Методы расчетов по технологии связанного азота/под ред. В.И. Атрощенко. – 2-е изд. Киев, издательское объединение «Вища школа», 1978, 312с.
30. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию / под ред. Ю.И.Дытнерского. – М.: Химия, 1991. – 496 с.

# ПРИЛОЖЕНИЕ А

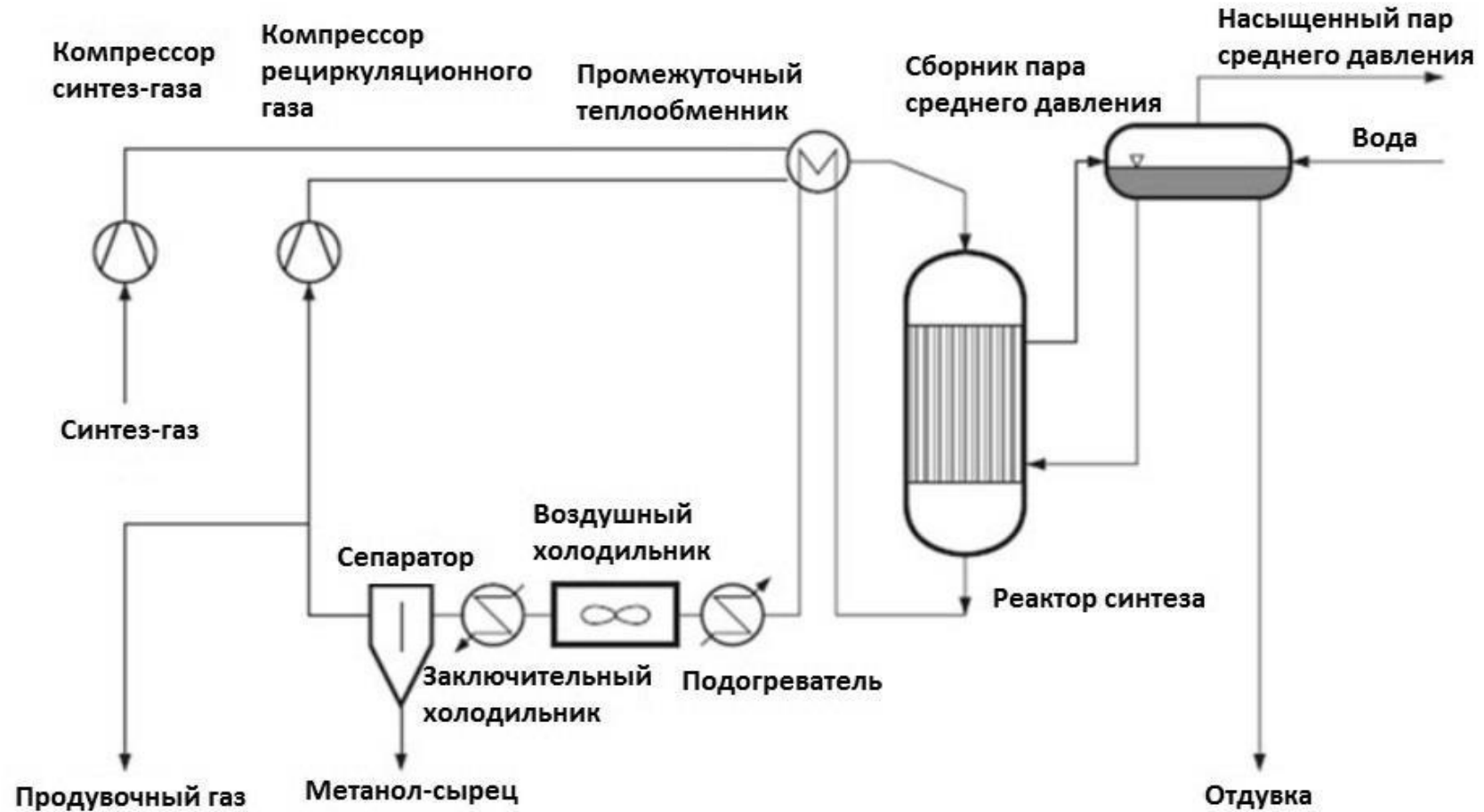


рис. П.А.1. Технологическая схема синтеза компании «Lurgi»

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

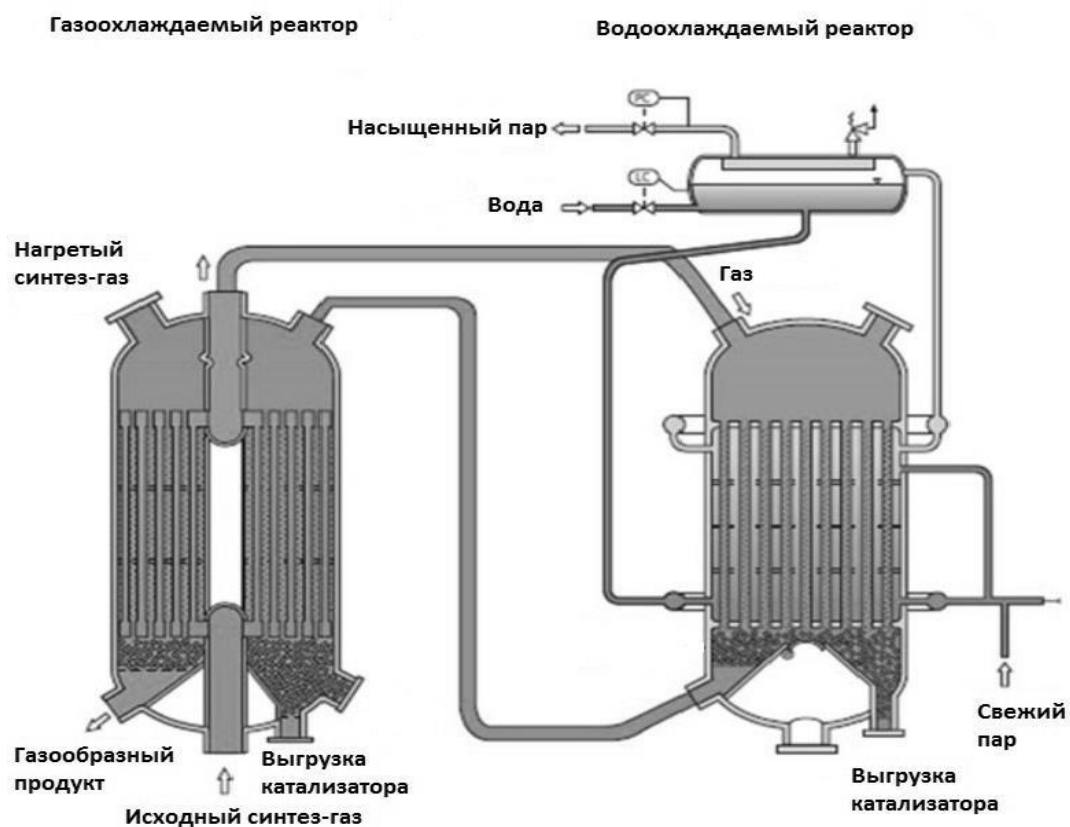


рис. П.Б.1. Система реакторов компании «Lurgi»

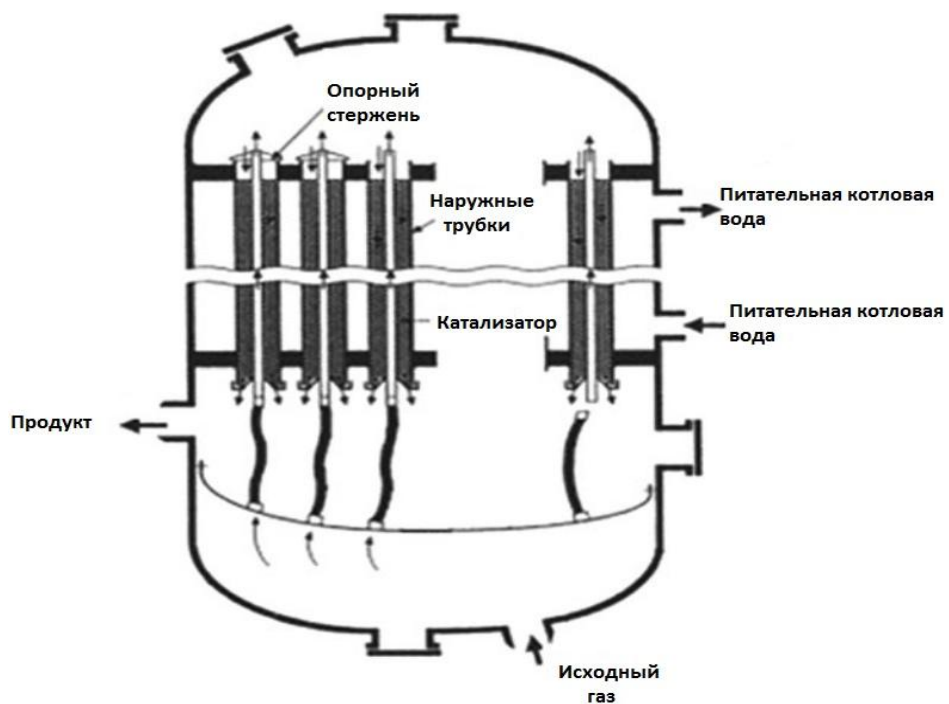


рис. П.Б.2. Реактор компании «Mitsubishi Heavy Industries»

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

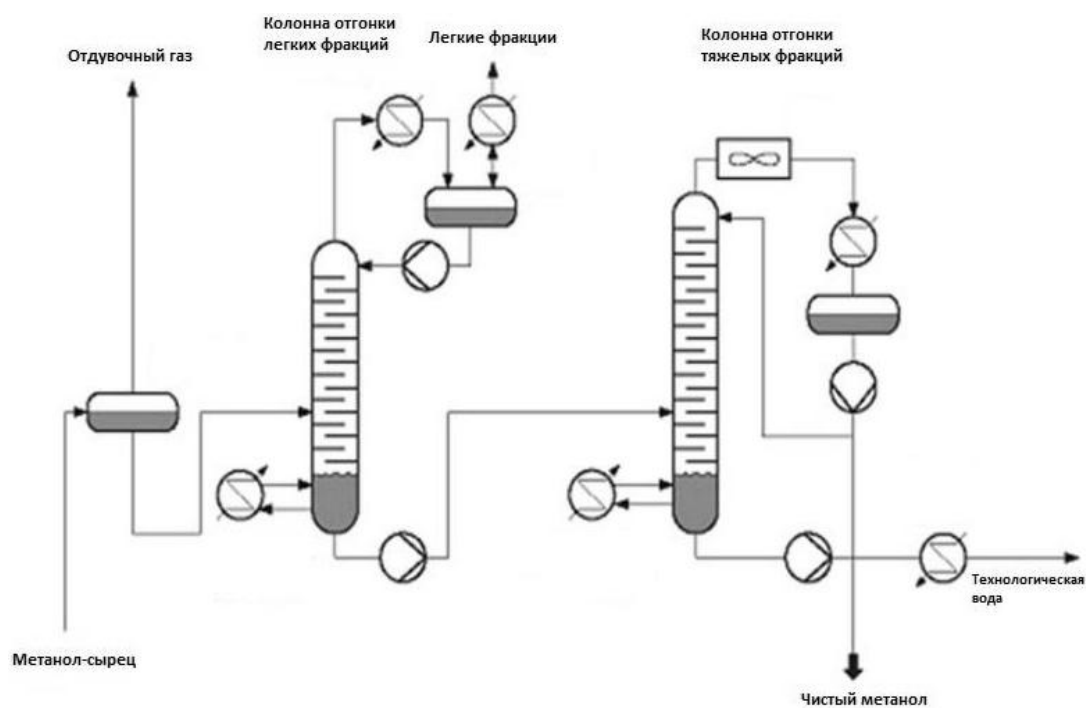


рис. П.В.1. Технологическая схема двухколонной ректификации

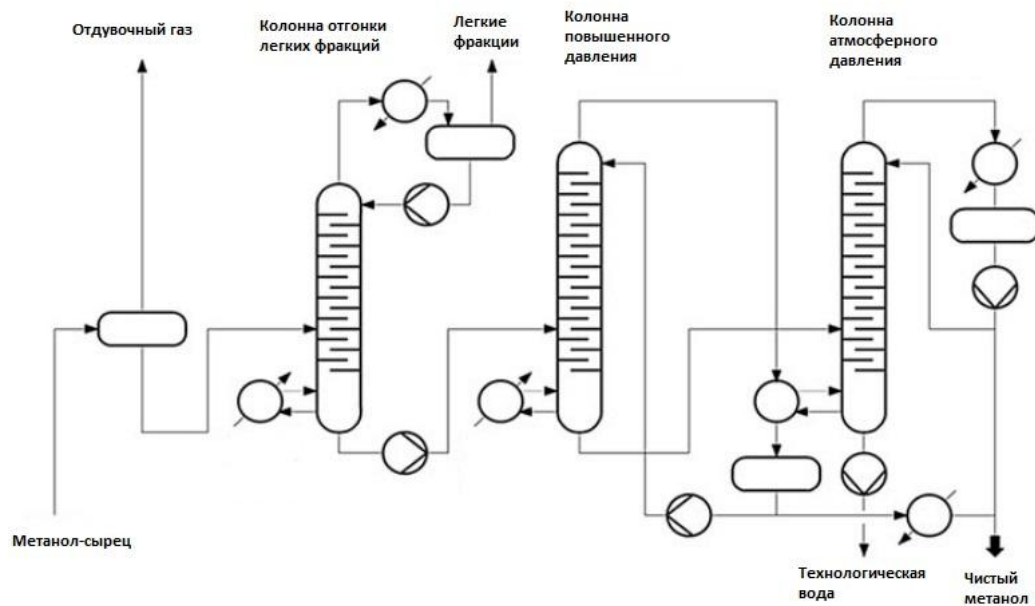


рис. П.В.2. Технологическая схема трехколонной ректификации

## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

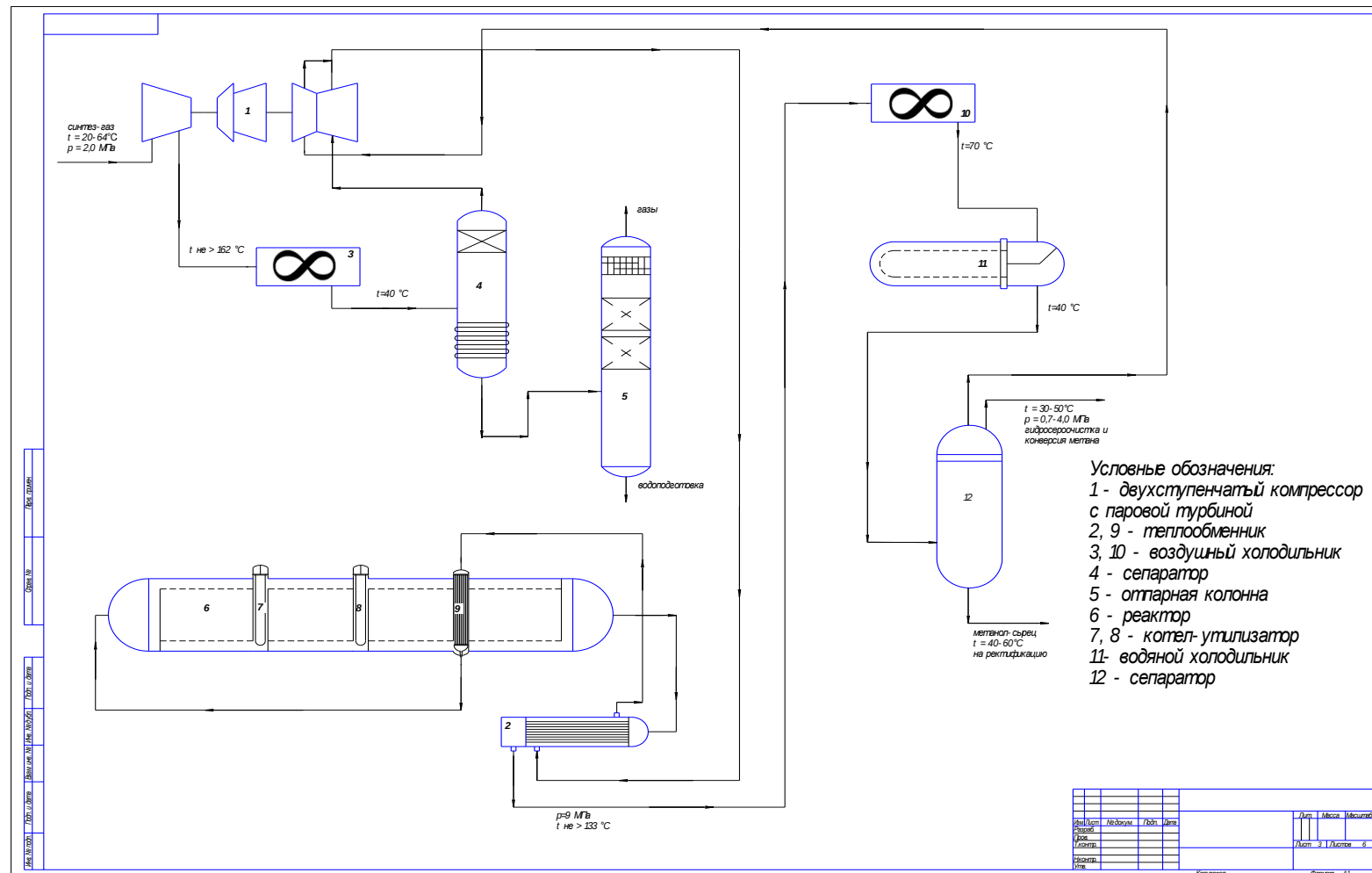


рис. П.Г.1. Технологическая схема узла синтеза метанола

рис. П.Г.2. Технологическая схема узла выделения метанола

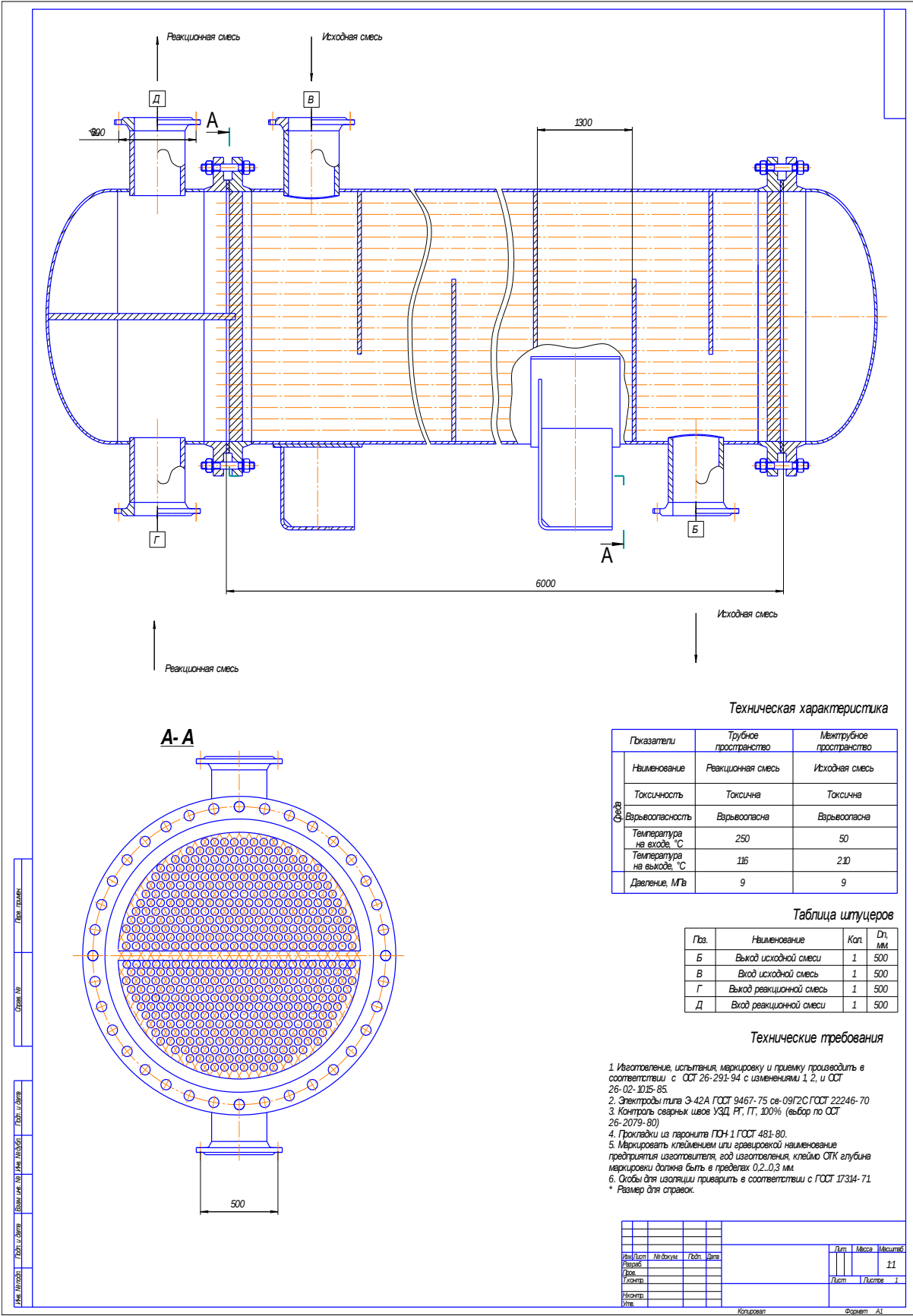


рис. П.Г.3.Кожухотрубчатый теплообменник