

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

**ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ**

**Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»**

18.03.02 «Энерго-, ресурсосберегающие процессы в химической технологии,  
нефтехимии и биотехнологии»

**БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

на тему: **Модернизация схемы синтеза метанола на ООО «ТОМЕТ»**

Студент

Ю.А. Чахеев

(И.О. Фамилия)

(подпись)

Руководитель

Ю.В. Чариков

(И.О. Фамилия)

(подпись)

**Допустить к защите**

Зав. кафедрой

«Рациональное

природопользование

и ресурсосбережение» к.п.н., М.В.Кравцова

(И.О. Фамилия )

(подпись)

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

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

**ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ**  
**Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»**

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой «РПиР»

\_\_\_\_\_  
(подпись) М.В. Кравцова  
(И.О. Фамилия)  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ г.

**ЗАДАНИЕ**  
**на выполнение бакалаврской работы**

Студент: Чахеев Ю.А.

1. Тема: Модернизация схемы синтеза метанола на ООО «ТОМЕТ»
2. Срок сдачи студентом законченной бакалаврской работы  
04.06.2016г.
3. Исходные данные к бакалаврской работе: Технологический  
регламент производства метанола ООО «Томет».
4. Содержание бакалаврской работы:
  - 4.1 Анализ технико-экономических показателей производства  
метанола.
  - 4.2 Расчет материального и теплового баланса, конструкционный и  
прочностной расчет реакторного блока.
5. Дата выдачи задания «16» марта 2016 г.

Руководитель бакалаврской работы:

\_\_\_\_\_  
(подпись) Ю.В. Чариков  
(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению:

\_\_\_\_\_  
(подпись) Ю.А. Чахеев  
(И.О. Фамилия)

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

**ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ**  
**Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»**

УТВЕРЖДАЮ  
Зав. кафедрой «РПиР»

\_\_\_\_\_  
(подпись) М.В.Кравцова  
(И.О. Фамилия)  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ г.

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

Студента: Чახеев Ю.А.

по теме: Модернизация схемы синтеза метанола на ООО «ТОМЕТ»

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение	15.05.2016			
Анализ технико-экономических показателей производства метанола	17.05.2016			
Расчет материального и теплового баланса, конструктивный и прочностной расчет реакторного блока	20.05.2016			
Заключение	02.06.2016			

Руководитель бакалаврской работы:

\_\_\_\_\_  
(подпись)

Ю.В. Чариков

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению:

\_\_\_\_\_  
(подпись)

Ю.А. Чახеев

(И.О. Фамилия)

## **АННОТАЦИЯ**

**Бакалаврскую работу выполнил:** Чахеев Ю.А.

**Тема работы:** Модернизация схемы синтеза метанола на ООО «Томет».

**Научный руководитель:** Чариков Ю.В.

**Цель бакалаврской работы** - совершенствование технологий синтеза метанола.

Исходя из новых взглядов на механизм реакции, предложить принципиально новую наукоемкую технологическую схему синтеза метанола. Снизить расходы исходного сырья и энергопотребление.

Для увеличения производительности в данном дипломном проекте рассматривается возможность установки промежуточного проточного трубчатого реактора, который представляет собой реактор совокупность большого числа трубок, в которых размещен катализатор.

Бакалаврская работа состоит из введения, двух глав, заключения, списка использованных источников.

Краткие выводы по проделанной работе. Реализация технологии не требует больших капитальных вложений и наиболее целесообразна на вновь строящихся агрегатах синтеза метанола. Вместе с тем при отработке режима синтеза по новой схеме возможна недорогая реконструкция существующих агрегатов синтеза метанола в период проведения их планового капитального ремонта. Исследования важны для сотрудников исследовательских институтов, студентов и аспирантов, занятых научным совершенствованием технологии синтеза метанола.

Во введении обосновывается актуальность проводимого исследования, описывается цель, задачи, объект и предмет исследования.

В первой главе проанализирована существующая схема синтеза метанола на примере производства ООО «Томет». Во второй главе

разработано технологическое решение по совершенствованию стадии синтеза метанола.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	7
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАНОЛА .....	8
1.1 Метанол, свойства и применение .....	8
1.2 Методы синтеза метанола. Химизм реакции .....	9
1.3 Мировое производство метанола .....	14
1.4 Краткое описание технологической схемы синтеза метанола .....	19
1.5 Технологические решения .....	27
1.6 Обоснование выбора способа синтеза метанола .....	35
ГЛАВА 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ .....	39
2.1 Материальный баланс.....	39
2.2 Тепловой расчет и тепловой баланс основного аппарата .....	44
2.3 Расчет гидравлического сопротивления изотермического реактора синтеза метанола .....	46
2.4 Расчет котла – утилизатора .....	48
2.4.1 Расчет обечайки корпуса .....	48
2.4.2 Расчет сферического днища .....	50
2.4.3 Расчет обечайки камеры .....	51
2.4.4 Расчет днища камеры.....	52
2.4.5 Расчет укрепления отверстий .....	53
2.4.6 Расчет трубной решетки .....	55
2.5 Технологический и конструктивный расчет основного аппарата. ....	56
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	61
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	62

## ВВЕДЕНИЕ

Метанол был известен уже с 17 века, когда первый раз был найден в продуктах сухой перегонки дерева. Этот процесс длительное время был основным для его производства. В 1920-х годах был разработан процесс получения синтез-газа. Уже в 1923 году получили первый промышленный метанол. Длительное время метанол служил топливом для хозяйственных нужд и был одним из первых видов горючего для двигателей внутреннего сгорания. Если в середине 1920-х годов расход метанола составлял более 100 тыс. т/год, то сегодняшний день он составляет более 16 млн. т/год, занимая одно из первых мест среди основных продуктов многотоннажной химии. Сегодня основной способ производства метанола является синтез из оксида углерода и водорода (синтез-газ). Синтез-газ сегодня в основном получают путем конверсии метана в присутствии водяного пара и  $CO_2$ .

В данном дипломном проекте подробно рассматривается конверсия метана в присутствии пара, ищутся пути оптимизации процесса, достоинства и недостатки.

# ГЛАВА 1. АНАЛИЗ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАНОЛА

## 1.1 Метанол, свойства и применение

Метанол (метиловый спирт)  $CH_3OH$  - бесцветная, прозрачная, горючая, легковоспламеняющаяся жидкость, обладает очень слабым алкогольным запахом. Температура самовоспламенения чистого метанола – 464°C, температура вспышки – 8°C, плотность 263 ккал/кг.

Метанол является сильным ядом, обладает высокой токсичностью. Пары метанола действуют преимущественно на нервную и сосудистую системы. Пары метанола действуют на слизистую оболочку дыхательных путей и глаз. Отравление метанолом возможно через органы дыхания, через кожу и в особенности при приеме его внутрь.

ПДК паров метанола в воздухе рабочей зоны 5 мг/м<sup>3</sup>. 5-10 мг метанола, принятые внутрь, вызывают тяжелое отравление, ведущее к слепоте. Большие дозы ведут к смерти.

Отравление вызывает желудочно-кишечные расстройства, головные боли, угнетение центральной нервной системы, дрожание конечностей, сердечную слабость, тошноту и рвоту, глубокое и затрудненное дыхание, судороги, слабый, учащенный пульс.

В начале 1920-х годов был разработан процесс получения синтез-газа, а уже в 1923 г. был получен первый промышленный метанол. Долгое время он служил топливом для хозяйственных нужд и являлся одним из первых видов горючего для двигателей внутреннего сгорания. И если в середине 1920-х годов мировой расход метанола составлял немногим более 100 тыс. т/год, то в настоящее время он составляет более 16 млн. т/год, занимая четвертое место среди основных продуктов многотоннажной химии. До конца 1970-х годов метанол почти полностью использовался в качестве химического сырья, но с тех пор область его применения все больше и больше расширяется. В настоящее время направления его использования в качестве



сырья можно подразделить на традиционные, например получение формальдегида (49,2%), растворителей (9,5%), галогенпроизводных органических соединений (6,8%), метиламинов (5,2%), метилметакрилата (4,9%), диметилтерефталата (4,9%) и пр. – 15,2% от всего производимого метанола. К ним в первую очередь относятся производство уксусной кислоты карбонилированием метанола (4,4%) и производство протеина (0,1%). Из других разработок на основе метанола можно отметить производство этиленгликоля, винилацетата, уксусного ангидрида и низших олефинов [1].

## **1.2 Методы синтеза метанола. Химизм реакции**

Взаимоотношения между современной химической промышленностью и фундаментальной химической наукой достаточно разнообразны. Общепринятая и в целом разумная точка зрения о том, что задачи научных исследований диктуются интересами промышленности, отражают лишь частную и отнюдь не основную сторону проблемы. Фактически и наука, и производство развиваются по собственным законам и только в редких случаях вступают в непосредственный контакт. Там, где это происходит, мы наблюдаем скачок в развитии производства, связанный либо с принципиально новыми процессами, материалами, катализаторами и т. п., либо с принципиально новой технологией известных процессов [2].

Появление в 1975 г. публикаций, отвергающих общепринятый механизм синтеза и предлагающих принципиально новый механизм, катастрофически повлияло на представления о научных основах процесса. Действительно, оказалось, что собственно синтез метанола происходит из других реагентов (гидрирование  $\text{CO}_2$ , а не  $\text{CO}$ ) и с образованием иных продуктов (вода наряду с метанолом), не предусматриваемых классическими концепциями [3].

В результате не только оказались не изученными особенности влияния «новых» компонентов реакционной смеси, но и подверглись пересмотру представления о том, как протекает процесс в промышленном реакторе,

каковы требования к оптимальному катализатору, каковы оптимальная технология процесса т.п. К настоящему времени эти проблемы в значительной степени решены.

С общехимической точки зрения излагаемый далее материал по механизму, да и самим направлениям превращений оксидов углерода, по-видимому, также представляет принципиальный интерес, так как изменяет устоявшуюся точку зрения о реакционной способности простейших соединений углерода – его оксидов [4]. В частности, считавшийся нереакционным - способным диоксид углерода  $\text{CO}_2$  при использовании оксидных катализаторов оказался, напротив, существенно более активным реагентом, чем  $\text{CO}$ ; более того, индекс его реакционной способности достаточно высок даже в сравнении с этим индексом для известных интенсивных химических реакций.

Монооксид углерода, напротив, на медьсодержащих промышленных катализаторах не проявляет реакционной способности в реакции гидрогенизации и легко подвергается лишь окислительным превращениям, в том числе по реакции конверсии водой с образованием диоксида углерода. Гидрогенизация монооксида углерода может быть осуществлена на металлических, в частности железных, катализаторах. Однако и в этом случае наблюдается лишь относительно низкие значения скорости реакции. Так, скорости синтеза метанола (протекающего из  $\text{CO}_2$ ) в сопоставимых условиях примерно на порядок превышают суммарную скорость синтеза спиртов (гидрирование  $\text{CO}$ ) в процессах типа Фишера – Тропша [5].

В целом поведение диоксида углерода в процессах гидрирования, его высокая реакционная способность является, по крайней мере неординарной, поскольку сегодня синтез метанола – один из наиболее высокопроизводительных процессов химической промышленности.

Широкие возможности использования метанола как промежуточного продукта не в последнюю очередь определяются простотой его производства, разнообразием источников сырья (синтез-газа может быть получен

переработкой природного газа, угля, тяжелых нефтяных остатков, отходов различных производств, в том числе и самого микробиологического синтеза) и тем важнейшим обстоятельством, что в условиях его синтеза из сырьевых смесей разного происхождения получается унифицированной промежуточный продукт высокой степени чистоты [6]. Это позволяет рассматривать синтез метанола как базовую реакцию для создания различных отраслей химической промышленности органического синтеза, основанных на альтернативных источниках сырья. При наличии источников водорода синтез метанола можно рассматривать как удобный способ связывания оксидов углерода, выделяющихся в значительных количествах в металлургических и других производствах. С учетом сказанного неудивителен большой интерес к этому процессу в научной и технической литературе.

Немаловажным является также то, что устоявшаяся технология процесса позволяет создавать агрегаты значительной единичной мощности – до 0,75 млн. т метанола в год, что приводит к уменьшению затрат на единицу продукции или на одного работающего.

Современные производства метанола базируются на проточных реакторах, используемых в циркуляционной схеме. Наиболее часто применяют реакторы полочного типа с байпасом холодного газа или трубчатые реакторы. Первые из них представляют собой шахтный реактор; катализатор в нем размещен в виде отдельных слоев, между которыми расположены устройства для распределения вводимого холодного газа. Режим в каждом из слоев близок к адиабатическому. Наибольшее распространение получила схема, разработанная фирмой ICI.

Трубчатые реакторы представляют собой совокупность большого числа трубок, в которых размещен катализатор. В качестве охлаждающего агента обычно используется кипящая вода под давлением или другой теплоноситель в межтрубном пространстве. Режим в трубчатых реакторах близок к изотермическому. Способ разработан фирмой Lurgi [7].

Оба варианта конструкции реактора обеспечивают относительно интенсивный теплоотвод, что необходимо в связи с высокой теплонапряженностью процесса синтеза метанола.

Проходящий через реактор газ, состоящий, главным образом, из смеси  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  и инертных компонентов, обогащается метанолом и водой; последние после выхода из реактора выделяются при охлаждении газовой смеси. Образовавшуюся смесь метанола и воды выводят из цикла, а непрореагировавшую газовую смесь перемешивают со свежим газом и возвращают в реактор, главным образом на вход и частично по байпасам между слоями катализатора.

Использование циркуляционной схемы обеспечивает высокую степень переработки исходного газа, что существенно из-за неблагоприятной термодинамики синтеза метанола [8].

Предшествующие реакторному узлу стадии могут быть разными на различных производствах в зависимости от используемого источника сырья. При работе на природном газе – это его конверсия (парокислородная, паровоздушная и т. п.) с последующим компримированием смеси. В этом случае часть стадий подготовки газа идентична соответствующим стадиям в производстве аммиака, что часто используется путем объединения производства аммиака и метанола в едином технологическом цикле. Возможно такое объединение и с производством ацетилена и др.

Исходная газовая смесь обычно содержит смесь оксидов углерода и водорода. Содержание  $\text{CO}_2$  варьирует в весьма широких пределах 1,5 – 10,5 %; обычно соотношение концентраций водорода и суммы оксидов углерода несколько превышает стехиометрическое для синтеза метанола [9]. Однако в циркулирующем газе водород существенно накапливается, поэтому его концентрация может на порядок превышать стехиометрическую величину.

В первых промышленных установках использовался цинк-хромовый оксидный катализатор, на котором синтез метанола осуществлялся при давлении 30 МПа и температурах 300 – 400°C. В 60-х годах после появления

разработок фирмы ICI произошел повсеместный переход к процессу низкого давления на медьсодержащих катализаторах (220 -280°C, 5 – 8 МПа). Последние катализаторы были известны существенно раньше, однако, в связи с высокой чувствительностью к каталитическим ядам, в частности к серосодержащим соединениям, промышленное применение этих катализаторов задержалось до разработки высокоэффективных методов очистки газовых смесей [10]. Но после их появления, т.е. начиная с 60-х годов, практически все новые установки работают на медьсодержащих катализаторах.

Такой революционный переход обусловлен не только снижением давления и температуры процесса, но и связанным с понижением температуры синтеза уменьшением концентрации побочных продуктов и улучшением качества метанола – сырца [11].

В настоящее время существует ряд промышленных медьсодержащих катализаторов, разработанных различными фирмами. Основными компонентами исходного катализатора являются CuO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Катализаторы получают обычно соосаждением. Перед использованием в процессе катализатор подвергают восстановлению, в условиях которого фаза CuO восстанавливается до металлической меди. В то же время после восстановления часть меди в тройной системе остается в виде Cu<sup>+</sup> и Cu<sub>2</sub><sup>+</sup>. Отечественный медьцинкалюминиевый оксидный катализатор СНМ-1 (северодонецкий низкотемпературный метанольный) перед восстановлением содержит (в %) более 50 CuO, более 20 ZnO и 5 – 6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Близкие составы имеют и другие медьсодержащие катализаторы, эксплуатируемые в промышленности, несмотря на разнообразие их составов, приводимых в патентной литературе [12].

Таким образом, в настоящее время производство метанола основано на хорошо отработанном процессе с устоявшейся технологией. Близость составов различных промышленных катализаторов позволяет предполагать, что и возможности данной каталитической системы близки к полной

реализации в промышленной практике. Можно также отметить, что технология производства метанола соответствует принятым ранее научным основам процесса, так что его можно было бы рассматривать как пример успешного сочетания научных знаний о процессе с их практическим осуществлением.

Однако пересмотр научных основ процесса коренным образом изменил ситуацию. Вытекающие отсюда следствия имеют большое значение для технологии метанола и интенсификации процесса, что будет рассмотрено в дальнейшем. Наиболее интересно, что такая интенсификация может быть достигнута при проведении процесса при тех же температурах и давлениях и на тех же катализаторах, что и в эксплуатируемых установках.

### **1.3 Мировое производство метанола**

В наше время мировые мощности по производству метанола 56,95 млн. тонн. Вводятся новые мощности, идет строительство более крупнотоннажных производств. Тем не менее, ввод новых мощностей отстает от планируемого на 2-4 года. Мощности, введенные в 2005-2008 гг. , планировались ввести в 2001-2006 гг.

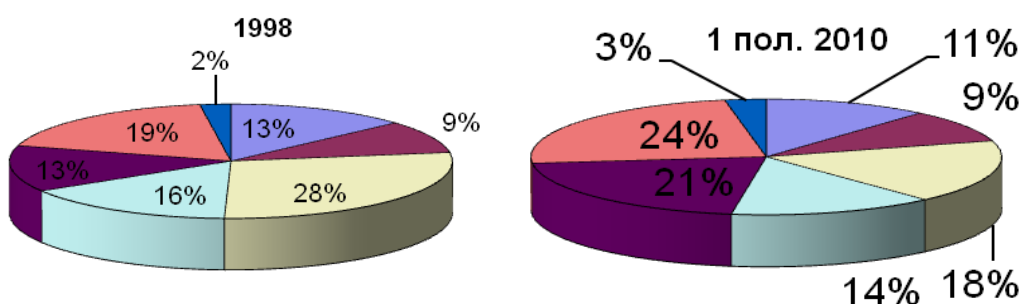
**Таблица 1 - Динамика мировых мощностей производства метанола в 2000-2001 пол. 2010 гг.**

	Год								
	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	пол. 2010
<b>Мощности, млн. тонн</b>	36	35,2	35,4	35,5	38,6	45,9	47,5	54,4	56,9

В 2000-2001 гг. было некоторое сокращение мощностей. Уже, в период с 2003-2006 мощности значительно увеличились – на 12,1 млн. тонн (на 34%). При этом строительство новых мощностей намечалось именно в 1998-2002 годах. Отмечу, что в этот период нагрузка мировых мощностей возросла на 6,15% и приблизилась к уровню 1993 года (88%) – к максимальной нагрузке мощностей за последние 20 лет [12].

Сегодня во всем мире существует больше 90 компаний, производящих более 32 млн. тонн метанола в год. Мировым лидером по производству метилового спирта по праву считается американская компания Methanex, на долю которой приходится около 17% мирового выпуска и 40-50% рынка товарного метанола.[13] Собственные мощности компании расположены в Канаде (500 тыс. тонн), Чили и Новой Зеландии (два завода мощностью 2,4 млн. тонн), мощности совместных предприятий – в Тринидад и Тобаго и США. Второй по объемам производства является компания SABIC, производственные мощности которой позволяют выпускать около 1,8 млн. тонн метанола в год (5,5% мирового производства).

Одним из крупнейших производителей метанола – Россия и страны, располагающие собственными запасами природного газа, как США, Венесуэла, Чили, Тринидад и Тобаго, Саудовская Аравия, Новая Зеландия. Основными мировыми-регионами-выпуска метанола являются Северная и Латинская Америка, Ближний и Средний Восток, Азия и Океания. На страны СНГ приходится в общей сложности около 10% от мировых мощностей. На рисунке 1 представлены изменения распределения мировых мощностей по данным на 1998 и в конце 1-й половины 2010 года, выделив СНГ [13].



**Рисунок 1 - Распределение мировых мощностей в 1998 и в конце 1-й половины 2010 гг.**

Из рисунка видно что, за 12 лет сильно сместились акценты на Ближний Восток и Азию. Связанно это, с запуском новых мощностей в Китае и Иране и завода в Новой Зеландии. Тенденция сокращения производственных мощностей в развитых регионах и наращивание объемов производства в развивающихся будет неизменна и в ближайшем будущем.

Акценты существенно сместятся в сторону Азиатско-Тихоокеанского региона, где расположены более половины новых вводимых мощностей, а также смещение продолжится в сторону Ближнего Востока и Латинской Америки. Это говорит о том, что в ближайшем времени изменятся сложившиеся потоки этого продукта [14].

**Таблица 2 - Мощности, введенные в 2005-2006 годах**

<b>Компания</b>	<b>Страна размещения</b>	<b>Мощность, тыс. тонн в год</b>	<b>Год запуска</b>
Акрон	Китай	100	2006
CNOOC-Kingboard	Китай	660	2006
Fanavarar	Иран	1250	2 05
PCC	Иран	660	2005
n.a.	Аргентина	660	2005
China National Petroleum	Китай	6 0	2005
Standard Petrochemical	Нигерия	800	2005
PIC	Кувейт	660	2005
Methanol hold. Trinidad Ltd.	Тринидад	1820	2005
Methanex	Чили	850	2005

В 2005 году были внедрены производства общей мощностью 7300 тыс. тонн метанола в год. Значительно ниже уровень ввода новых производств стал уже в 2006. Из последних производств были запущены два китайских завода общей мощностью 700 тыс. тонн. Один из этих заводов принадлежит российскому «Акрону». Запуск иранского гиганта мощностью 1,7 млн. тонн в год откладывается из-за технических проблем [15].

Необходимо отметить, что при формальном росте мощностей в 2005-2006 в 8,9 млн. тонн, реально мощности увеличились немного меньше. Связано это с закрытием ряда производств, в частности в Канаде в г. Kitimat (550 тыс. тонн), Нидерландах в г. Delfzijl (450 тыс. тонн), в 2005 году были остановлены два завода в США (600 и 500 тыс. тонн) [16].



Возрастание мощностей в 2006 году были обусловлены в равной степени пуском новых производств и наращиванием мощностей на уже существующих производствах. Так, сразу три российских предприятия - «Тольяттиазот», НЗСК, «Метафракс» - увеличили мощности по метанолу в сумме на 650 тыс. тонн в год. PetroChina увеличила мощности китайского завода со 160 тыс. тонн до 240 тыс. тонн (работать в плановом режиме из-за технических проблем производство начало в начале 2007 года). Следовательно, мировые мощности в 2006 году увеличились на 1540 тыс. тонн [17].

Большая часть мощностей была введена в странах, богатых природным газом. Акцент распределения мощностей постепенно перемещается в страны Ближнего Востока, а также в страны Карибского Бассейна и Южной Америки.

Большое количество новых мощностей было введено в 2005 году в Иране и Тринидаде. На долю Китая приходится 16% новых мощностей. При этом Китай это единственная страна, в которой были открыты новые производства в 2006 году. Следует отметить, что все установки Китая маломощные – по 100-200 тыс. тонн. Введенные в 2005-2006 гг. установки мощностью 600 и 660 тыс. тонн – одни из самых крупных. Всего в Китае порядка 16 производств метанола [18].

На 2007 год было запланировано введение производств, общей мощностью 6,9 млн./тонн метанола в год. Столь значительный показатель обусловлен тем, что были введены установки в Иране и Австралии общей мощностью 2,2 млн. тонн, пуск которых планировался еще в 2006 году. Основная часть мощностей была введена в регионах, богатых природным газом.

Таким образом, запущенные в 2007-2008 году мощности расположены в Азии (2425 тыс. тонн 35,3%), на Ближнем Востоке (3350 тыс. тонн 48,7), в Северной Америке (600 тыс. тонн – 8,7% ) и в Новой Зеландии (500 тыс. тонн

– 7,3%) [19]. В результате совокупные мировые мощности увеличились к концу 2007-2008 года на 14,5% и достигли 54,4 млн. тонн/год.

**Таблица 3 - Мощности, введенные в 2009- 1 половине 2010 гг.**

Компания	Страна размещения	Район размещения	Проектируемая мощность, тыс. тонн
ОАО «NavoiyAzot»	Узбекистан	-	12
ООО «НОВАТЭК»	Россия	Юрхаровское месторождение	40
Brunei Methanol Company	Китай	Sungai Li ng	85
Zagros	Иран	-	1650

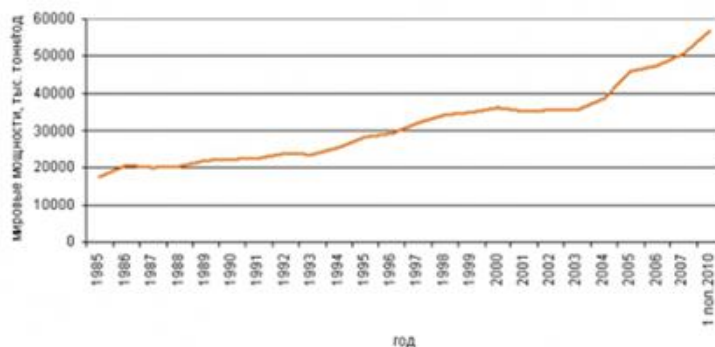
Введенные в 2009-2010 гг. мощности расположены в Азии (850 тыс. тонн-33,3%), Ближнем Востоке (1650 тыс. тонн- 64,7%) и СНГ (52 тыс. тонн- 2%) [20].

Интересно сопоставить планы по введению мощностей на 2005 и 2006 год с планами по введению мощностей в 1999 году.

**Таблица 4 - Перечень намеченных к строительству или строящихся установок в 2010-2012 годах.**

Компания	Страна размещения	Номинальная мощность, тыс. тонн/год	Планировавший ся год пуска
AzMeCo	Азербайджан	561	3 кв. 2010
Щекиноазот	Россия	140	2010
Methanex	Египет	1300	2010
Jingle Energy Chemical	Китай	600	2010
Chongqing Chemical, Pharmaceutical Holding, Mitsubishi Gas Chemical	Китай	850	2010
ОАО «НЗСП»	Россия	560	2012
Oman Oil Company	Оман	1000	2010

На нижеследующей диаграмме представлена динамика изменения мировых мощностей с 1985 по 1 пол. 2010 гг.



**Рисунок 2 - Динамика изменения мировых мощностей по метанолу в 1985-1 пол. 2010 гг.**

#### **1.4 Краткое описание технологической схемы синтеза метанола**

Свежий синтез-Газ после сжатия 3 ступени компрессора синтез-Газа J-1101 с давлением  $103,4 \text{ кгс/см}^2$  и температурой до  $71^\circ\text{C}$  направляется в цикл синтеза метанола по линии 20''SG-6864-1104-PP.

Циркуляционный газ из сепаратора поз. V-1201 отделения синтеза с давлением н/б  $98 \text{ кгс/см}^2$  и температурой не более  $62^\circ\text{C}$  поступает по линии 20''-SG-6864-1205-WT на всас компрессора 3 ступени J-1101, смешивается со свежим синтез-Газом и смесь поступает в межтрубное пространство газового теплообменника поз. E-1101.

На выходе из межтрубного пространства теплообменника поз. E-1101 синтез-Газ нагревается встречным потоком выхода синтез-Газа из колонны R-1101 до температуры  $210^\circ\text{C}$ . Регулировка температуры производится байпасным клапаном поз. TV-1121.

Во время пуска колонны синтеза поз. R-1101 осуществляется подача синтез-газа в трубное пространство теплообменника поз. E-1102, нагрев синтез-газа производится паром  $40 \text{ кгс/см}^2$  по клапану TIC-1124.

Регулировка конденсата с теплообменника E-1102 производится по клапану поз. LIC-1109. Выдача конденсата с аппарата E-1102 производится в аппарат поз. V-1801 после определения положительного анализа конденсата. Регулировка температуры синтез-газа на входе в колонну синтеза производится клапаном поз. TIC-1101.

Синтез-газ после теплообменника E-1101 поступает в газовый встроенный теплообменник синтеза поз. E-1103 из которого синтез-газ подается на вход в горизонтальный конвертор метанола R-1101, где происходит синтез метанола.

Синтез-газ после подогрева в газовом теплообменнике E-1103 до температуры начала реакции (210-250°C) поступает в верхнюю часть первой полки колонны синтеза, проходит слой катализатора сверху вниз, охлаждается до температуры не более 240°C после котла-утилизатора E-1104, отдавая тепло трубному пространству котла-утилизатора E-1104 для получения пара в E-1104.

После котла-утилизатора E-1104 синтез-газ поступает в верхнюю часть второй полки колонны синтеза, проходит слой катализатора сверху вниз, охлаждается до температуры не более 240°C после котла-утилизатора E-1105, отдавая тепло трубному пространству котла-утилизатора E-1105 для получения пара в E-1105.

После котла-утилизатора E-1105 синтез-газ поступает в верхнюю часть третьей полки колонны синтеза, проходит слой катализатора сверху вниз, охлаждается до температуры не более 240°C после газового теплообменника E-1103.

На входе в четвертую полку колонны синтеза, газ проходит слой катализатора сверху вниз и выходит из колонны синтеза с температурой не более 258°C и поступает в теплообменник E-1101.

Реакция синтез метанола – сильно экзотермическая и нужно обеспечить точное регулирование, чтобы предотвратить повышение температуры реакции.

Температура синтез-газа на выходе из теплообменника E-1103 не должна превышать более 250°C.

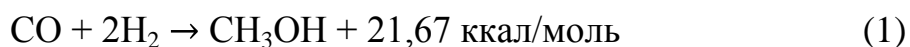
На входе синтез-газа в колонну синтеза установлен датчик давления PI-1124.

При завышении давления более  $105 \text{ кгс/см}^2$  на входе в колонну синтеза срабатывает сигнализация в ЦПУ по датчику PI-1124.

Синтез-газ проходит по кольцевому зазору первой полки колонны синтеза попадает в катализаторную коробку, где происходит синтез метанола.

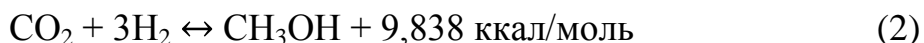
Суммарные реакции получения метанола из оксидов углерода и водорода происходит по реакции.

Процесс получения метанола основан на взаимодействии окиси углерода и водорода по обратимой экзотермической реакции.



При повышении давления в колонне синтеза содержание метанола в парах увеличивается, при той же температуре.

При увеличении температуры при том же давлении выход метанола возрастает.



Исходная смесь, поступающая, в колонну синтеза содержит следующий примерный состав:

$\text{CO}-3,82\%$ ;  $\text{H}_2-66,8\%$ ;  $\text{CH}_4-23,5\%$ ;  $\text{N}_2-2,2\%$ ;  $\text{CO}_2-3,05\%$ ;  $\text{H}_2\text{O}-0,1\%$ .

Этот состав получается при паровой конверсии природного газа в присутствии  $\text{CO}_2$ . Процесс называется паро-углеродный конверсией метана при отношении:

$$R = \frac{\text{H}_2 - \text{CO}_2}{\text{CO} + \text{CO}_2} = 2,2 - 2,9 \quad (3)$$

Увеличение содержания  $\text{CO}_2$  в контуре синтеза приводит к росту выхода метанола из колонны синтеза, при увеличении соотношения  $\text{CO}_2/\text{CO}$  выше 1 (норма 0,22) увеличивается парциальное давление в слое катализатора и происходит поглощение  $\text{CO}_2$  на активных центрах меди. Это уменьшает поверхность меди, а следовательно, и активность катализатора.

Катализатор синтеза должен обладать не только хорошей активностью, но и высокой селективностью, стойкостью к старению и колебаниям температуры, механической прочностью.

Цинк – медный катализатор, есть катализатор на основе меди. Катализатор синтеза метанола фирмы (ICI-51-1). На одну загрузку в колонну синтеза требуется 120 тонн катализатора.

По полкам катализатор располагается в следующей последовательности:

1 полка – 29,8 м<sup>3</sup>; 2 полка – 21 м<sup>3</sup>; 3 полка – 23,8 м<sup>3</sup>; 4 полка – 23,8 м<sup>3</sup>.

Срок пробега катализатора не менее 4 года. Размер таблетки 3,6х5,4мм.

Медь является активным составом катализатора, а Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – прочностью катализатора.

Промотором катализатора является оксид магния, который предотвращает старение катализатора. Наибольшая температура катализатора 300°C при которой срабатывает блокировка на остановку компрессора синтез-газа поз. J-1101.

Поставляемый катализатор содержит CuO, ZnO, и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вместе с некоторым количеством воды и двуокиси углерода. Чтобы сделать катализатор активным для производства метанола, CuO должен быть восстановлен в Cu металл, при этом не восстанавливая ZnO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При восстановлении ZnO приведет к снижению активности катализатора.

Основным ядом катализатора является сера, избыток CO<sub>2</sub> также снижает активность катализатора и при этом реагируя с металлом колонны синтеза, образует карбанил железа, а также попадание масла из компрессора синтез-газа.

Кроме давления, температуры и катализатора, на степень превращения метанола является объемная скорость. С увеличением объемной скорости степень превращения исходного газа за один проход его через массу катализатора уменьшается.

При больших объемных скоростях достигается более равномерное распределение температуры в массе катализатора и предотвращается его перегрев.

При больших объемных скоростях увеличивается расход электроэнергии.

На входе и выходе колонны синтеза установлен перепадомер поз. PDI-4106.

При увеличении перепада более  $3,5 \text{ кгс/см}^2$  по колонне синтеза подается сигнал в ЦПУ.

При увеличении объема сдувки из колонны синтеза происходит в процентном соотношении следующее:

- уменьшается водород в контуре;
- увеличивается  $\text{CO}_2$  в контуре;
- увеличивается метанол на выходе из колонны;
- увеличивается расход свежего синтез-газа.

Регулирование температуры на выходе синтез-газа с первой и второй полки осуществляется подачей дем. воды в котел-утилизатор поз. E-1104 датчиком TIC-1105 и клапаном выхода пара из паросборника поз. V-1101A, PIC-1101.

Давление в паросборнике V-1101A поддерживаем на уровне  $6,5/20 \text{ кгс/см}^2$  выходом пара в общий коллектор.

Давление пара зависит от старения катализатора. Рабочее давление  $20 \text{ кгс/см}^2$  относится к началу работы катализатора и  $6,5 \text{ кгс/см}^2$  к концу работы катализатора колонны синтеза.

Регулирование температуры на выход синтез-газа третьей и четвертой полки осуществляется подачей дем. воды в котел-утилизатор поз. E-1105 датчиком TIC-1107, регулировка давления датчиком PIC-1102 выхода пара из паросборника поз. V-1101B.

Давление в паросборнике V-1101B поддерживается на уровне  $6,2/12 \text{ кгс/см}^2$  выходом пара в общий коллектор.

Давление пара в паросборнике V-1101B зависит от старения катализатора. Рабочее давление  $12 \text{ кгс/см}^2$  относится к началу работы катализатора и  $6,2 \text{ кгс/см}^2$  к концу работы катализатора колонны синтеза.

Замер температуры на выходе из колонны синтез-газа производится датчиком TI-4102.

На выходе из колонны поз. R-1101 установлен газоанализатор поз. AT-1101, который измеряет состав газа:

$\text{CH}_3\text{OH}$ ;  $\text{N}_2 + \text{Ar}$ ;  $\text{CO}_2$ ;  $\text{CO}$ ;  $\text{CH}_4$ .

Примерный состав газа на выходе из колонны синтеза:

$\text{CO}_2$ -1,5%;  $\text{CO}$ -0,36%;  $\text{CH}_4$ -26,2%;  $\text{CH}_3\text{OH}$ -6,1%;  $\text{N}_2$ -2,2%;  $\text{H}_2$ -66,9%.

Синтез-газ из колонны с температурой не выше  $258^\circ\text{C}$  поступает, в трубное пространство теплообменника E-1101 отдавая тепло встречному потоку поступающего газа в межтрубное пространство.

На выходе из теплообменника синтез-газ с давлением  $99 \text{ кгс/см}^2$  и температурой не более  $133^\circ\text{C}$  поступает в воздушный холодильник поз. A-1201.

Температура на выходе из A-1201 поддерживается включением воздушных вентиляторов. Нормальная температура на выходе из A-1201  $70^\circ\text{C}$ .

Минимальная температура TICAL-1201  $50^\circ\text{C}$  и максимальная TISAN-1201  $80^\circ\text{C}$  сигнализируется в ЦПУ.

Во время пуска и остановки колонны синтеза R-1101 перед воздушным холодильником A-1201 врезана байпасная линия 10 "SG-7E67-1176-PP в линию 24 "SG-7E67-1201-PP с нагнетания компрессора синтез-газа J-1101 по клапану HIC-4105.

В зимнее время во время остановки агрегата подается пар обогрева входного и выходного коллектора воздушного вентилятора A-1201.

Дальнейшее охлаждение паров метанола происходит в водяном холодильнике E-1201. В межтрубное пространство холодильника подается обратная вода с температурой н/б  $28^\circ\text{C}$  по датчику TW-1202 и давлением 5



кгс/см<sup>2</sup>, на выходе температура оборотной воды по датчику TW-4203 38°C. Охлаждаются пары метанола в водяном холодильнике E-1201 до 43°C и с давлением 98 кгс/см<sup>2</sup> поступают в сепаратор V-1201.

Пары метанола, поступающие, в сепаратор V-1201 имеют следующий примерный состав:

CO<sub>2</sub>-0,7%; CO-0,004%; N<sub>2</sub>-0,03%; H<sub>2</sub>O-25%; CH<sub>4</sub>-0,6%; CH<sub>3</sub>OH-73,3%; H<sub>2</sub>-0,18%; Ag-0,002%.

Проходя, механические фильтры Y-1201A/B метанол-сырец поступает в сепаратор поз. V-1202.

Регулирование уровня в сепараторе V-1201 производится клапаном LIC-1201.

Минимальный уровень в сепараторе V-1201 менее 45% и более 73% проходит сигнализация в ЦПУ.

При уровне ниже 27% закрываются клапана поз. LIC-1201 – выдача метанола-сырца в сепаратор V-1202

При уровне более 90% срабатывает блокировка LAXH-1203 на остановку компрессора синтез-газа J-1101.

Продувочные газы из сепаратора V-1201 поступают на всас компрессора синтез-газа по трубопроводу 20''-SG-6864-1205-WT.

На линии продувочного газа из сепаратора V-1201 установлены:

—предохранительный клапан PSV-1201, степень открытия ППК-120 кгс/см<sup>2</sup>;

—сбросной клапан на факел во время остановки компрессора J-1101 HIC-1202;

—газоанализатор AT-1101 определяющий состав газа на содержание: CH<sub>3</sub>OH; N<sub>2</sub>+Ar; CO<sub>2</sub>; CH<sub>4</sub>.

Примерный состав газа:

CO<sub>2</sub>-1,5%; CO-0,4%; N<sub>2</sub>-2,7%; H<sub>2</sub>O-0,004%; CH<sub>4</sub>-28,4%; CH<sub>3</sub>OH-0,4%; H<sub>2</sub>-66,3%; Ag-0,009%.

—диафрагма замера продувочного газа на риформинг FT-4203;

—регулирующий клапан подачи продувочного газа на риформинг FIC-1203;

—клапан сброса продувочного газа на факел PIC-1206.

Продувочный газ с давлением  $98 \text{ кгс/см}^2$  и температурой не более  $40^\circ\text{C}$  поступает на всас третьей ступени компрессора синтез-газа J-1101 в количестве 380000-420000  $\text{Нм}^3/\text{час}$  с давлением  $97 \text{ кгс/см}^2$ .

Завышение температуры на выходе из сепаратора V-1201 выше  $55^\circ\text{C}$  сигнализируется в ЦПУ датчиком TIAH-1205.

На топливо печи риформинга подается 8-10 тыс. $\text{м}^3/\text{час}$  по клапану FIC1203.

При аварийной остановки печи риформинга сброс продувочного газа происходит по клапану PIC-1206 на факел.

Метанол-сырец поступает тангенсально в сепаратор V-1202 где происходит резкое падение давления до  $3 \text{ кгс/см}^2$ , при этом из метанола-сырца выделяется легкая фракция.

Легкая фракция, поступающая, на сжигание печи риформинга имеет следующий состав:

$\text{CO}_2$ -39,5%;  $\text{H}_2$ -13,8%;  $\text{H}_2\text{O}$ -0,4%;  $\text{CH}_4$ -43,1%;  $\text{CO}$ -0,3%;  $\text{N}_2$ -2,4%;  
 $\text{Ag}$ -0,2%.

Легкая фракция поднимается через сепарирующее устройство внутри сепаратора оснащенная кольцами Рашига, которые смываются дем. водой или водой из куба колонны тяжелых фракций поз V-1304 отделения ректификации, вновь конденсируется и стекает в куб сепаратора поз. V-1202.

Подача дем. воды или кубовой воды и колоны ректификации подается по клапану FIC-1201.

Несконденсированные пары из сепаратора V-1202 поступают на факел по клапану PIC-1204.

Регулятор давления в сепараторе V-1202 PIC-1204 поддерживает давление  $2,5 \text{ кгс/см}^2$  – норма,  $5 \text{ кгс/см}^2$  максимум и  $1,5 \text{ кгс/см}^2$  минимум.

По согласованию со ст. оператором риформинга можно перевести, продувочный газ из сепаратора V-1202 в печь риформинга открыв клапан HV-4201.

При закрытии подачи метанола-сырца из сепаратора V-1201 в сепаратор V-1202 клапан HV-4201 закрывается.

Максимальный уровень в сепараторе V-1202 поддерживается (норма 66%), и минимальный уровень 35%. При понижении уровня по клапану LIC-1206 до 15% закрывается клапан на выдаче метанола-сырца в емкость V-1315 отделения ректификации.

При уровне в сепараторе V-1202 86% закрывается клапан подачи метанола-сырца LIC-1201.

При завышении давления в сепараторе V-1202 более 8 кгс/см<sup>2</sup> срабатывает ППК PSV-1202.

Метанол-сырец после сепаратора V-1202 очищается от механических примесей в фильтре Y-1202 и поступает в емкость метанола-сырца V-1315 [23].

### **1.5 Технологические решения**

На сегодняшний день существующие технологические решения для метанольных производств были рассмотрены во введении. В основу применяемых схем заложена проточно-циркуляционная система, предусматривающая отделение метанола и воды от циркулирующего газа. В этих условиях реактор работает как проточный интегральный реактор. Катализатор в реакторе обычно разделен на несколько слоев с байпасом холодного газа между слоями. Объемная скорость газовой смеси в слое катализатора обычно составляет примерно  $10^4 \text{ ч}^{-1}$ , температура на выходе из слоя катализатора равна 260—280°C. Наиболее распространены тепловые режимы реакторов, приближающиеся к адиабатическому.

Существуют также трубчатые реакторы, например, фирмы Lurgi, в которых режим близок к изотермическому. Процесс ведут при давлениях 5—

8 МПа. Использование проточно-циркуляционной схемы в установках синтеза метанола позволяет достигать высокой степени переработки сырья, обычно составляющей 85—95%. При этом, состав газа, контактирующего с катализатором, далек от оптимального. В результате производительность единицы объема катализатора в действующих установках при давлении 5—8 МПа составляет 0,2—0,4 т/(м<sup>3</sup>·ч) [21].

Сопоставив эти значения, например, с данными, обнаружим, что они соответствуют практически наименьшим из представленных на графике значений производительности. Этого и следовало ожидать, поскольку применяемым объемным скоростям соответствуют значения времени контакта около 0,3 с, а отношение CO/CO<sub>2</sub> обычно близко к 1 с. Отсюда следует, что для применяемых катализаторов имеется существенный запас производительности, значит количество метанола, производимого на единицу объема реактора, может быть существенно увеличено даже при использовании эксплуатирующихся в настоящее время катализаторов.

Важность повышения производительности единицы объема катализатора в установках синтеза метанола достаточно ясна. Повышение мощности индивидуального агрегата приводит к сокращению затрат в расчете как на единицу выпускаемой продукции, так и на одного работающего. Отсюда следует тенденция к увеличению мощности индивидуальных агрегатов [22]. Эта тенденция при обычных путях наращивания мощности за счет увеличения объема реакционных устройств встречается с возрастающими трудностями изготовления и транспортирования реакторов и т.п. Увеличение производительности единицы объема катализатора частично разрешает эти противоречия, позволяя достичь значительных мощностей при ограниченном объеме реакционных устройств. Из приведенных выше экспериментальных данных, согласующихся с данными других авторов, следует, что такое увеличение производительности легко может быть получено при изменении условий эксплуатации существующих медьсодержащих катализаторов.

Однако в рамках действующих технологических схем такие изменения окажутся неэффективными или даже невозможными, т.к. в современных схемах состав газовой смеси на выходе из реактора близок к равновесному. Прямой путь увеличения производительности единицы объема катализатора в этих условиях заключается в увеличении скорости циркуляции, что приведет к повышению объемной скорости газовой смеси, проходящей через реактор синтеза метанола. Но в этом случае резко возрастет расход электроэнергии при одновременном уменьшении степени превращения «за проход», т.е. фактически будут увеличиваться непродуктивные затраты на циркуляцию значительных объемов не реагирующей газовой смеси [24]. Поскольку мощность используемых циркуляционных насосов в производствах метанола составляет величину порядка  $10^6$  м<sup>3</sup> газа в 1 ч., можно полагать, что с повышением скорости циркуляции газовой смеси возросли бы и трудности аппаратного оформления.

Из приведенных соображений следует, что путь повышения производительности единицы объема катализатора на базе увеличения объемной скорости газовой смеси не может быть использован в рамках действующих технологических схем [25].

Вторым фактором является состав газовой смеси, контактирующей с катализатором. Изменения состава, казалось бы, вполне доступны, поскольку состав свежего газа, поступающего в установку синтеза, в принципе может быть изменен либо путем изменения технологии или условий на стадии подготовки газа, либо в результате введения до-сбавок тех или иных компонентов в исходную газовую смесь. На сопутствующих этому сложностях можно не останавливаться, поскольку указанные изменения также не приведут к существенному росту производительности [26].

Действительно, как следует из обсуждавшегося выше материала, условием достижения высокой производительности по метанолу является низкая концентрация воды в реакционной зоне. Такие концентрации могут быть получены при высоких отношениях  $\text{CO}/\text{CO}_2$  за счет интенсивного

протекания реакции конверсии СО водой, которая как бы «следит» за собственно синтезом, потребляя образующуюся в нем воду. Поэтому в условиях высокопроизводительного синтеза метанола после накопления сверхравновесных для реакции конверсии концентраций воды, рост ее концентрации практически прекращается; вся образующаяся вода превращается по реакции конверсии с регенерацией СО<sub>2</sub> в газовой смеси [27].

Это означает, что в условиях высокопроизводительного синтеза метанола по балансу будут происходить превращения практически только оксида углерода при весьма малых изменениях концентрации диоксида углерода. Тогда применение проточно-циркуляционной схемы автоматически приводит к резкому изменению отношения СО/СО<sub>2</sub> в газовой смеси в сторону его уменьшения, причем этот эффект выражен тем сильнее, чем лучше работает катализатор. Об эффекте можно судить, например, по различиям в составе свежего и циркулирующего газа в действующих относительно низкопроизводительных установках. Если для свежего газа, поступающего в установку синтеза, отношение СО/СО<sub>2</sub> составляет, например, 3—4, то для циркулирующего газа оно близко к единице. При производительности примерно 0,23 т/(м<sup>3-ч</sup>) и объемной скорости 10000 ч<sup>-1</sup> отношение СО/СО<sub>2</sub> изменяется от 7—8 в свежем газе до 1—2 в циркулирующем [28]. Эти изменения должны резко возрастать с повышением производительности единицы объема катализатора. Таким образом, мы приходим к противоречию, а именно: для достижения высокой производительности требуется высокое отношение СО/СО<sub>2</sub> в газе, контактирующем с катализатором, а в проточно-циркуляционной схеме оно автоматически становится низким, особенно при высокой производительности единицы объема катализатора.

Есть и другие причины, обусловившие невозможность проведения высокопроизводительного синтеза метанола в рамках проточно-циркуляционной схемы. Более того, сам принцип, заложенный в основу этой

схемы, несовместим с осуществлением высокопроизводительного синтеза. Действительно, проточно-циркуляционная схема, работающая с выделением продуктов реакции в цикле, в принципе должна обеспечить максимально возможную степень переработки сырья. Не переработанное сырье — это поток газовой смеси, выходящей из системы (отдув). Чем «хуже» состав газовой смеси в отдуве, тем лучше работает установка и выше степень переработки сырья. Поскольку отдуваемый газ по составу идентичен циркулирующему газу, составляющему основу смеси, поступающей на катализатор, требования для осуществления высокопроизводительного синтеза метанола диаметрально противоположны: чем «лучше» состав циркулирующей газовой смеси, а значит и «отдува», тем выше производительность катализатора.

С этой точки зрения оптимальная стратегия практической эксплуатации такой схемы заключается в достижении компромисса между описанными альтернативными требованиями. При высокой активности катализатора отдув может быть уменьшен, что приводит к ухудшению состава циркулирующей газовой смеси и соответствующему снижению производительности и к экономии сырья. При низкой активности катализатора его производительность может быть повышена путем увеличения отдува с прогрессирующими потерями сырья [29]. Таким образом, в системе могут быть использованы катализаторы различной активности, причем эти различия нивелируются, что в итоге приводит к относительно мало меняющемуся уровню производительности. Каков этот уровень, мы уже видели, он почти на порядок ниже максимально возможной производительности катализаторов данного типа.

Из приведенных рассуждений следует, что в рамках проточно-циркуляционной системы, повсеместно эксплуатирующийся в настоящее время в установках производства метанола, высокопроизводительный синтез метанола не может быть осуществлен.

Модифицировать проточно-циркуляционную схему производства метанола, возможно, в связи с аналогичными соображениями. Схема была разбита на две стадии с независимой циркуляцией газа в каждой из них. Отдув первой стадии использовался как исходный (свежий) синтез-газ для второй стадии. Поскольку в этих условиях требования к составу газа, отдуваемого с первой стадии, существенно смягчаются, может быть повышена производительность единицы объема катализатора (на первой стадии). Действительно, на первой стадии производительность единицы объема-катализатора при 5 МПа составила 0,4 т/м<sup>3-ч</sup> против 0,28 т/м<sup>3-ч</sup> на второй стадии [для установки в целом 0,34 т/ (м<sup>3-ч</sup>) ] [30].

Хотя в рассматриваемой двухстадийной схеме было достигнуто заметное повышение производительности единицы объема катализатора, ее значение для установки в целом осталось в пределах достигнутого в технике уровня [0,2—0,4 т/(м<sup>3-ч</sup>)], и, видимо, по этой причине способ не был реализован в установках производства метанола.

Между тем, идея, заложенная в схему, из которой ее авторы, возможно, и не исходили (решение задач высокопроизводительного синтеза метанола и доведения состава отдуваемого из системы газа до экономически целесообразного в разных узлах установки синтеза метанола), представляется в свете приведенных выше рассуждений совершенно правильной. Однако и здесь использование проточно-циркуляционной схемы для решения первой задачи — высокопроизводительного синтеза метанола — не оправдано. Как отмечалось, в проточно-циркуляционной схеме состав газа, контактирующего с катализатором, приближается к составу газа на выходе из системы, т.е. оказывается именно то воздействие на состав газовой смеси, которого следует избегать для осуществления высокопроизводительного синтеза метанола. Собственно именно по этой причине не удалось получить высоких значений производительности единицы объема катализатора на первой стадии. Попытаемся далее на основе изложенной ранее информации представить себе, каково должно быть техническое решение для



производства метанола, обеспечивающее его высокопроизводительный синтез [31]. При этом автоматически добавляется ряд требований, важнейшими из которых наряду с качеством получаемого метанола являются высокая степень переработки сырья и ограниченное потребление энергии, поскольку эти два компонента дают весьма существенный вклад в технико-экономические показатели процесса.

Из предыдущего ясно, что, оперируя двумя факторами: объемной скоростью газовой смеси и ее составом (в частности, отношением  $\text{CO}/\text{CO}_2$  в газовой смеси, контактирующей с катализатором), в принципе можно осуществить высокопроизводительный синтез метанола. Одновременное решение задачи обеспечения высокой степени переработки сырья приводит к внутренним противоречиям, с которыми мы уже сталкивались при рассмотрении проточно-циркуляционной схемы [32].

В связи с противоречивостью требований для решения задач, входящих в описанную совокупность, наиболее логичным представляется их разделение, что в несовершенном виде (в зародыше) уже фактически содержалось в одном из рассмотренных решений. При таком разделении схема будет содержать по крайней мере два узла, в одном из которых должен осуществляться высокопроизводительный синтез метанола, а в другом — обеспечиваться высокая степень переработки сырья. Тогда в первом из них могут быть успешно использованы факторы, положительно влияющие на производительность единицы объема катализатора, без ограничений, накладываемых требованием высокой степени переработки сырья [33].

Из предыдущего ясно, что для узла (или стадии), обеспечивающей высокопроизводительный синтез метанола, проточно-циркуляционная схема непригодна. Эту стадию целесообразно осуществлять в проточных реакторах. Работа такого реактора на свежем газе сразу приведет к увеличению отношения  $\text{CO}/\text{CO}_2$  в газовой смеси, контактирующей с катализатором, и соответственно к росту производительности единицы

объема катализатора даже без изменения состава синтез-газа, поступающего в установку.

Дополнительный рост отношения  $\text{CO}/\text{CO}_2$  может быть осуществлен модифицированием стадии подготовки газа или использованием посторонних его источников [34].

Из предыдущего также ясно, что для осуществления высокопроизводительного синтеза метанола благоприятны высокие объемные скорости газовой смеси. Хотя при высоких отношениях  $\text{CO}/\text{CO}_2$  в синтез-газе значимость этого фактора снижается, тем не менее он продолжает действовать, поскольку накопление воды в реакционном пространстве все же происходит. Действие этого фактора делает невыгодным с точки зрения производительности единицы объема катализатора использование реакторов большого объема. Существенно более эффективным с этих позиций является применение каскада последовательных проточных реакторов ограниченного объема с конденсацией воды и метанола после каждого реактора.[35]

Фактически целесообразность использования каскада реакторов, как и объем единичного реактора в каскаде, зависят от состава исходного синтез-газа и активности катализатора. Расчеты показывают, однако, что без существенных потерь может быть использован унифицированный единичный реакторный модуль.

Таким образом, стадия, обеспечивающая высокопроизводительный синтез метанола, аппаратно должна представлять собой проточный реактор или каскад последовательных проточных реакторов, работающий непосредственно на свежем газе [36].

Заключительная стадия процесса, в которой достигается высокая степень переработки сырья, очевидно, должна осуществляться в проточно-циркуляционной системе. Здесь все ее особенности, обсуждавшиеся выше как недостатки при решении данной задачи, обращаются в достоинства. При этом условия работы проточно-циркуляционной схемы существенно улучшаются.

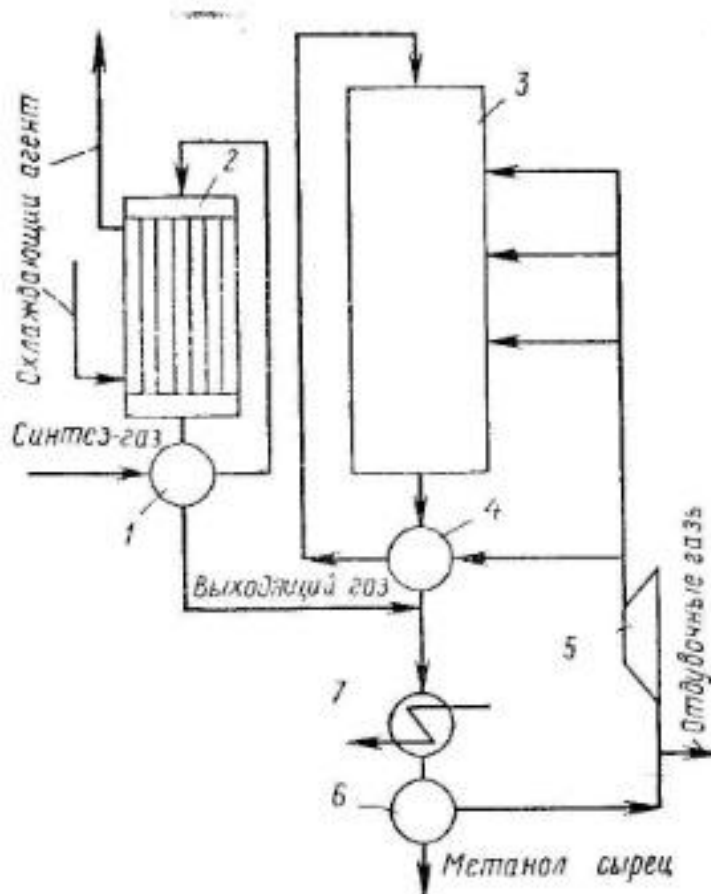
Во-первых, заметно снижаются, по сравнению с обычными требованиями к полноте переработки сырья, поскольку значительная его часть уже переработана в предыдущей стадии без потерь, так что потери в отдуве должны быть отнесены ко всему перерабатываемому синтез-газу. Это позволяет работать при более высоких, чем обычно, скоростях отдува газа из системы, что в свою очередь положительно влияет на производительность единицы объема катализатора на данной стадии [37].

Во-вторых, объем газа, поступающего на вторую стадию, существенно меньше объема исходного газа вследствие его частичной переработки, что позволяет либо снизить расход электроэнергии за счет уменьшения объема циркулирующего газа при заданной мощности установки, либо использовать более высокие объемные скорости с соответствующим увеличением производительности единицы объема катализатора [38].

## **1.6 Обоснование выбора способа синтеза метанола**

Таким образом, в настоящее время производство метанола основано на хорошо отработанном процессе с устоявшейся технологией. Близость составов различных промышленных катализаторов позволяет предполагать, что и возможности данной каталитической системы близки к полной реализации в промышленной практике. Можно также отметить, что технология производства метанола соответствует принятым ранее научным основам процесса, так что его можно было бы рассматривать как пример успешного сочетания научных знаний о процессе с их практическим осуществлением. [39,40,41]. Для увеличения производительности в данном дипломном проекте рассматривается возможность установки промежуточного проточного трубчатого реактора, который представляет собой реактор совокупность большого числа трубок, в которых размещен катализатор. В качестве охлаждающего агента обычно используется кипящая вода под давлением или другой теплоноситель в межтрубном пространстве. Режим в трубчатых реакторах близок к изотермическому. Реактор

устанавливается на нагнетании второй ступени компрессора синтез-газа. При использовании данного метода производства произойдет снижение энергозатрат в связи с понижением давления в контуре синтеза, а также позволит увеличить выработку, за счет увеличения конверсии исходных компонентов [42]. Принципиальная схема соответствующей установки синтеза метанола показана на рисунке 3.



**Рисунок 3 - Принципиальная схема соответствующей установки синтеза метанола показана**

Расчеты и прямые эксперименты показывают, что описанная двухстадийная схема позволяет без больших затруднений достичь двукратного и большего повышения производительности единицы объема катализатора с соответствующим увеличением количества производимого метанола. Возникающие трудности связаны лишь с тем, что увеличение количества производимого метанола приводит к соответствующему росту

количества выделяемого тепла. Поэтому, например, при использовании смесей с повышенным отношением  $\text{CO}/\text{CO}_2$  адиабатический реактор далеко не всегда может быть включен в схему [43].

Предпочтительно использовать реакторы с повышенным теплоотводом, лучше всего, изотермические (например, трубчатые).

Если обеспечен повышенный теплосъем, то обсуждаемая схема обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционной. В частности, в рамках этой схемы увеличение производительности по метанолу достигается на фоне значительного снижения расхода электроэнергии на циркуляцию газовой смеси, из-за сильного уменьшения количества циркулирующего газа, значительная часть которого перерабатывается на первой стадии.

Интересным аспектом использования подобной схемы является изменение отношения к применяемому катализатору. Наиболее распространенным является включение в число основных требований к катализатору наряду с селективностью высокой каталитической активности [44]. Между тем, из проведенного выше рассмотрения очевидно, что использование катализатора с резко увеличенной активностью в рамках традиционной схемы производства метанола не приведет ни к каким существенным изменениям эксплуатационных параметров, разве только к допустимому увеличению содержания инертных примесей в циркулирующей газовой смеси.

В рамках двухстадийной схемы повышение активности катализатора может быть непосредственно использовано для увеличения производительности установки. Но, пожалуй, наиболее важным его свойством является стабильность в условиях интенсивной эксплуатации. Производительность же современных катализаторов в проточном реакторе, как отмечалось, примерно на порядок превышает значения, достигаемые в современной технологии. С этих позиций наиболее важным свойством катализатора, которое нуждается в улучшении, является его стабильность [45].

Таким образом, используя результаты кинетических и других исследований, мы можем существенно повысить производительность единицы объема катализатора. Непосредственно из этого следует возможность создания агрегатов производства метанола большой единичной мощности при использовании аппаратов относительно небольшого объема. Удобным при эксплуатации каскада реакторов, по-видимому, является разработка единичного реакторного модуля объемом, например, 20— 30 м<sup>3</sup> катализатора. Каскад таких единичных реакторов позволяет не только создавать мощные индивидуальные агрегаты, но и иметь по существу гибкую, перестраиваемую по мощности реакторную линию, поскольку изменение числа реакторов в каскаде на первой стадии процесса практически не меняет условия эксплуатации системы [46].

Из разработок других типов, в которых предлагается новая технология процесса синтеза метанола, можно упомянуть жидкофазный синтез метанола и синтез в трехфазной системе. Применение жидкофазного синтеза (с использованием растворителя) резко облегчает решение задачи теплоотвода, собственно в условиях жидкофазного синтеза она решается сама собой. Возникают, однако, другие проблемы, в первую очередь связанные с растворимостью газообразных реагентов, адсорбцией из раствора, возможностью эффективной конверсии СО водой в условиях жидкофазного синтеза. Физико-химические основы такого процесса изучены пока недостаточно, поэтому перспективы его промышленного использования представляются проблематичными несмотря на появление обнадеживающих рекламных заявлений [47].

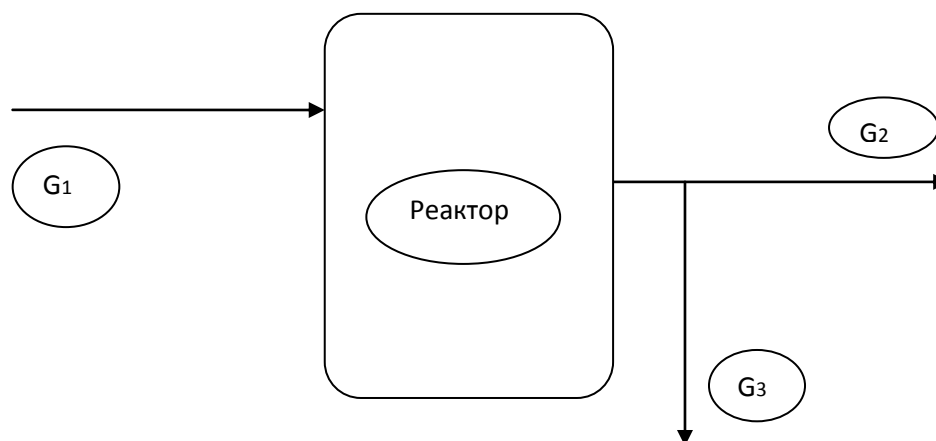
## ГЛАВА 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

### 2.1 Материальный баланс

Основные положения материального баланса

Производительность агрегата по метанолу составляет 448 800 тыс. т/год

Схема материальных потоков первого реактора отображена на рисунке 4:



**Рисунок 4 – Материальный баланс первого реактора**

$$G_1 = G_2 + G_3, \quad (4)$$

где  $G_1$  – сырье (синтез-газ);  $G_2$  – прореагировавший газ;  $G_3$  – метанол-сырец.

Исходные данные представлены в таблицах 5-7.

**Таблица 5 -  $G_1$  – состав сырья (вход в реактор)**

Продукт	% масс
CH <sub>4</sub>	4,681619
H <sub>2</sub>	12,53201
H <sub>2</sub> O	0,734064
Ar	0,042467
N <sub>2</sub>	0,757606
CO	45,13058
CO <sub>2</sub>	36,12165
CH <sub>3</sub> OH	0
<b>Итого</b>	<b>100</b>

**Таблица 6 - G2- прореагировавший газ**

Продукт	% масс
CH <sub>4</sub>	8,873769
H <sub>2</sub>	12,32693
H <sub>2</sub> O	0,125315
Ar	0,080494
N <sub>2</sub>	1,436003
CO	8,529693
CO <sub>2</sub>	63,65163
CH <sub>3</sub> OH	4,976167
<b>Итого</b>	<b>100</b>

**Таблица 7 - G3 – метанол-сырец**

Продукт	(% масс)
CH <sub>4</sub>	0,891437
H <sub>2</sub>	1,102253
H <sub>2</sub> O	2,669569
Ar	0,008086
N <sub>2</sub>	0,144257
CO	0,76271
CO <sub>2</sub>	7,847534
CH <sub>3</sub> OH	86,57415
<b>Итого</b>	<b>100</b>

Основные реакции синтеза:

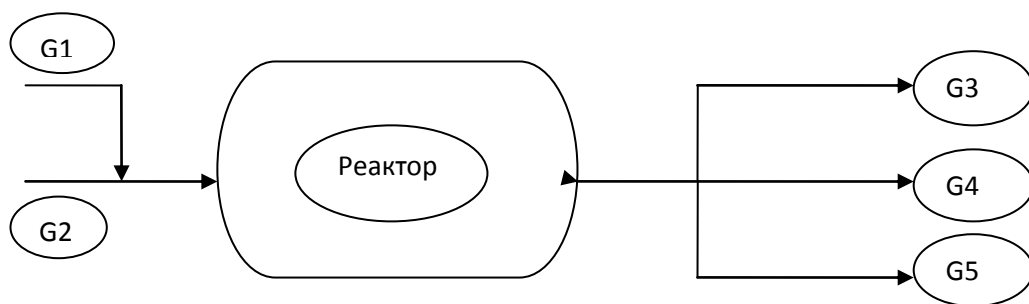


**Таблица 8 - Состав и количество сырья**

Наименование	G1 - Состав сырья, кг/ч	G2 - прореагировавший газ, кг/ч	G3 - метанол-сырец, кг/ч
CO <sub>2</sub>	27031,1	22617,06	3084,144
CO	33772,8	3030,819	299,7513
N <sub>2</sub>	566,943	510,2487	56,6943
H <sub>2</sub> O	549,326	44,52771	1049,162
CH <sub>4</sub>	3503,42	3153,078	350,342
CH <sub>3</sub> OH	0	1768,16	34024,34
H <sub>2</sub>	9378,14	4380,076	433,1943
Ar	31,7795	28,60155	3,17795
<b>Итого</b>	<b>74833,51</b>	<b>35532,57</b>	<b>39300,81</b>



Схема материальных потоков второго реактора (контур рециркуляции синтеза) отображена на рисунке 5.



**Рисунок 5 - Схема материальных потоков второго реактора(контур рециркуляции синтеза)**

Материальный баланс:

$$G_1 = G_3 + G_5 \quad (7)$$

$$G_1 + G_2 = G_3 + G_4, \quad (8)$$

где  $G_1$  –сырьё;

$G_2$  – синтез газ (в данном случае выход газа из первого реактора);

$G_3$  – продувочный газ;

$G_4$  – контактный газ;

$G_5$  – метанол сырец.

В данном случае дополнительно дозируется свежий газ байпасным потоком мимо первого реактора синтеза метанола, в дальнейшем именуемый как поток  $G_1$ - сырьё.

**Таблица 9 - Состав и количество поданного сырья**

Наименование	Газ на смешение, кг/ч	Прореагировавший газ после первого контура синтеза, кг/ч	Сырьё для второго контура синтеза, кг/ч
CO <sub>2</sub>	6612,524	22617,06	29229,58
CO	7627,711	3030,819	10658,53
N <sub>2</sub>	173,5253	510,2487	683,774
H <sub>2</sub> O	103,9503	44,52771	148,478
CH <sub>4</sub>	1016,69	3153,078	4169,768

**Продолжение таблицы 9**

<b>Наименование</b>	<b>Газ на смешение, кг/ч</b>	<b>Прореагировавший газ после первого контура синтеза, кг/ч</b>	<b>Сырье для второго контура синтеза, кг/ч</b>
CH <sub>3</sub> OH	0	1768,16	1768,16
H <sub>2</sub>	2430,372	4380,076	6810,448
Ar	9,32045	28,60155	37,922
<b>Итого</b>	<b>17974,09</b>	<b>35532,57</b>	<b>53506,66</b>

**Таблица 10 - Состав и количество сырья по всем потокам**

<b>Наименование</b>	<b>G1 –сырье, кг/ч</b>	<b>G2 – синтез газ, кг/ч</b>	<b>G3- продувочный газ, кг/ч</b>	<b>G4 – контактный газ, кг/ч</b>	<b>G5 – метанол сырец, кг/ч</b>
CO <sub>2</sub>	29229,58	31573,61	4207,526	33759	2185,39
CO	10658,53	2062,437	274,8422	2064,73	2,29255
N <sub>2</sub>	683,774	3551,795	473,3152	3555,29	3,49533
H <sub>2</sub> O	148,478	369,7	49,26654	10485	10115,3
CH <sub>4</sub>	4169,768	21310,36	2839,837	21411,4	101,041
CH <sub>3</sub> OH	1768,16	1797,8	239,5764	33059,7	31261,9
H <sub>2</sub>	6810,448	12869,39	1714,985	12880,6	11,2145
Ar	37,922	194,5948	25,93187	195,341	0,746168
<b>Итого:</b>	<b>53506,66</b>	<b>73729,68</b>	<b>9825,28</b>	<b>117411,1</b>	<b>43681,38</b>

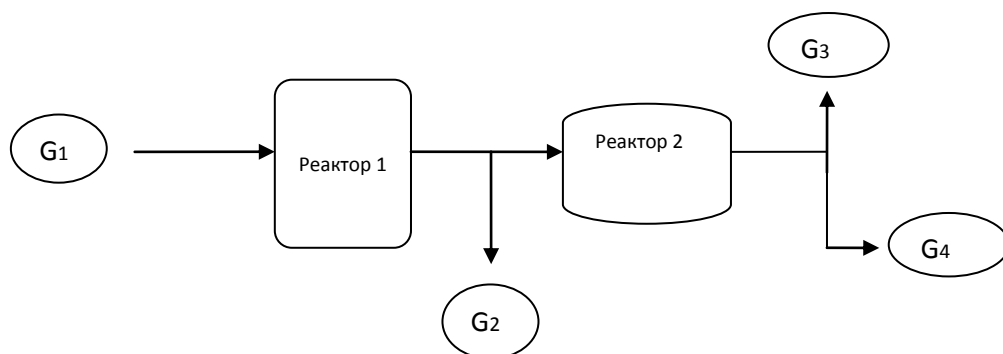
$$G1 = G3 + G5 \quad (9)$$

$$53506,66 = 9825,28 + 43681,38$$

$$G1 + G2 = G3 + G4 \quad (10)$$

$$53506,66 + 73729,68 = 9825,28 + 117411,1$$

Схема материального баланса отображена на рисунке 6.



**Рисунок 6 - Схема материального баланса**

Материальный баланс:

$$G1 = G2 + G3 + G4, \quad (11)$$

где: G1 –сырье

G2 –выход метанола из первого реактора

G3 –продувочный газ

G4 –метанол сырец выход из второго реактора.

**Таблица 11 - Сводная таблица материального баланса**

Наименование	G1 – сырье, кг/ч	G2 – выход метанола из первого реактора, кг/ч	G3- продувочный газ, кг/ч	G4 – метанол сырец выход из второго реактора, кг/ч
CO <sub>2</sub>	33643,62	3084,144	4207,526	2185,39
CO	41400,51	299,7513	274,8422	2,29255
N <sub>2</sub>	740,4683	56,6943	473,3152	3,49533
H <sub>2</sub> O	653,2763	1049,162	49,26654	10115,3
CH <sub>4</sub>	4520,11	350,342	2839,837	101,041
CH <sub>3</sub> OH	0	34024,34	239,5764	31261,9
H <sub>2</sub>	11808,51	433,1943	1714,985	11,2145
Ar	41,09995	3,17795	25,93187	0,746168
<b>Итого:</b>	<b>92807,6</b>	<b>39300,81</b>	<b>9825,28</b>	<b>43681,38</b>

$$G1 = G2 + G3 + G4 \quad (12)$$

$$92807,6=39300,81+9825,28+43681,38$$

Расчет увеличения:

Выработка часовая метанола-ректификата по агрегату составляет 55970 кг/час, после модернизации выработка по расчетам составляет 65286,24 кг/час.

$$65286,24 - 55970 = 9316,24 \text{ кг/час.}$$

В данном случае наблюдается увеличение выработки метанола-сырца на 9316,24 кг/час.

## 2.2 Тепловой расчет и тепловой баланс основного аппарата

Схема тепловых потоков отображена на рисунке 7.

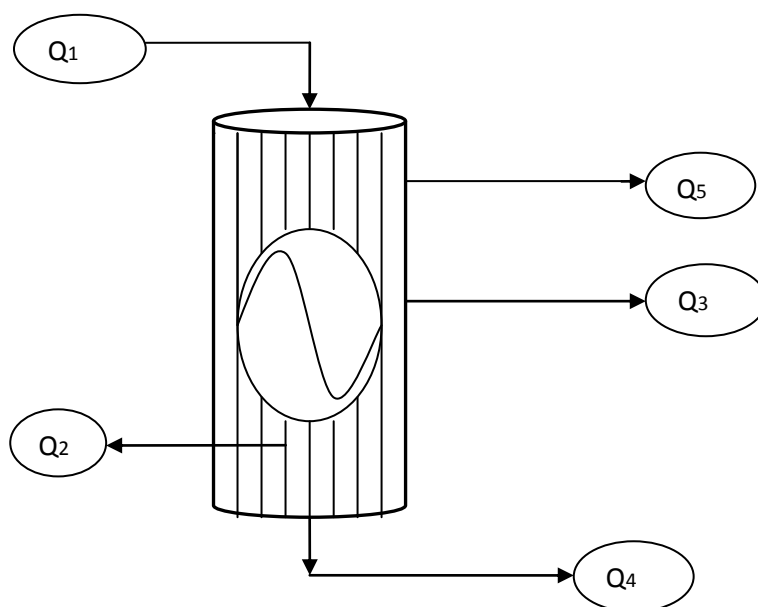


Рисунок 7 - Схема тепловых потоков

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 + Q_5 \quad (13)$$

где  $Q_1$ - тепло с сырьем

$Q_2$ - тепло реакции

$Q_3$ - тепло, отданное теплообменнику

$Q_4$ - тепло, прореагировавшего газа

$Q_5$ - тепло потерь.

Исходные данные:

Используются данные материального баланса.

Температура сырья 205 С° (вход в реактор).

Температура реакции по выходу газа принимается не выше 240 С°

Расчет:

Входит тепла:

Q1-с сырьем в реактор синтеза метанола:

$$Q_{\text{сырья}} = m_c \times C_c \times t_c \text{ (Вт)} \quad (14)$$

где:  $m_c$  - масса сырья (данные материального баланса)

$$m_c = 74833,51 / 3600 = 20,78709 \text{ кг/с}$$

Теплоемкость сырья принимаем по водороду:

$$C_{PH_2} = G + BT + CT \quad (15)$$

$$27,28 + 3,26 \times 10^{-3} \times 478 - 0,5 \times 10^{-5} \times 4782 = 29,98 \text{ Дж/моль} \times \text{гр.}$$

$$C_c = 29,98 \times 1000 / 2 = 14990 \text{ Дж/кг} \times \text{гр.}$$

$$Q_c = 20,78709 \times 14990 \times 205 = 63877676 \text{ Вт}$$

Q4-Выход тепла из колонны:

С прореагированным газом:

$$Q_{p.g.} = m_{p.g.} \times C_{p.g.} \times t_{p.g.} \text{ (Вт)} \quad (16)$$

где  $m_{p.g.}$  – масса прореагированного газа

$$m_{p.g.} = 74833,38 / 3600 = 20,78705 \text{ кг/с}$$

Теплоемкость газа принимаем по водороду:

$$C_{PH_2} = 27,28 + 3,26 \times 10^{-3} \times 507 - 0,5 \times 10^{-5} \times 5072 = 29,9 \text{ Дж/моль} \times \text{гр.}$$

$$C_{p.g.} = 29,9 \times 1000 / 2 = 14950 \text{ Дж/кг} \times \text{гр.}$$

$$Q_{p.g.} = 20,78705 \times 14950 \times 240 = 74583935,4 \text{ Вт}$$

Q3- находим количество теплоты отданной контактным газом, встроенным в реактор синтеза метанола теплообменником.

Тепловую нагрузку рассчитываем по уравнению:

$$Q_{\text{гор.газа}} = G_r \times C_r \times (t_n - t_k) \quad (17)$$

$$20,78705 \text{ кг/с} \times 14990 \text{ Дж/кг} \times (240 - 205) = 10905925,7825 \text{ Вт}$$

Находим расход охлаждающей воды:

$$g = Q_{\text{гор.газа}} / C_{\text{воды}} \times (t_k - t_n) \quad (18)$$

где  $Q_{\text{гор.газа}}$  – тепловая нагрузка на теплообменник.

$C_{\text{воды}}$  – теплоемкость воды – 8380 Дж/кг гр

$t_k$  и  $t_n$  – температура воды (в данном случае не может быть выше конечной температуры газа – принимаем значение 204 на 200оС соответственно)

$$10905925,7825 / 8380 \times (204-200) = 5205,7 \text{ кг/с} = 18740493 \text{ кг/час}$$

Поверхность теплообмена рассчитываем как при прямотоке.

Средний температурный напор:

$$240 - 205$$

$$200 - 204$$

$$O_1=40$$

$$O_2=1$$

$$O_{\text{ср}} = (40-1) / 2,31g \times 40/1 = 39 / 14,52 = 2,7 \text{ C}^\circ \quad (19)$$

Необходимая поверхность теплообмена:

$$F = Q_{\text{гор.газа}} / k \times O_{\text{ср}} \quad (20)$$

$$10905925,7825 \text{ Вт} / 1000 \times 2,7 = 403 \text{ м}^2$$

где  $k$  – коэффициент теплопередачи = 100000 Вт/м<sup>2</sup> град – соответствует нагреванию воды и кипению.

Суммарный выход тепла из реактора синтеза метанола:

$$Q_5 \text{ потерь} = 1080609 \text{ Вт (в данном случае принят расчет 5 \%)}$$

Теплота реакции:

$$Q_2 = (Q_3 + Q_4 + Q_5) - Q_1 \quad (21)$$

$$(10905926 + 74583935 + 1080609) - 63877676 = 22692794 \text{ Вт.}$$

### **2.3 Расчет гидравлического сопротивления изотермического реактора синтеза метанола**

Исходные данные :

Массовый расход газа  $m$  : 74833,51 кг/час

Плотность потока  $\rho$ : 82 кг/м<sup>3</sup>

Объёмный расход газа $V = m/p =$ :	20225,273 м <sup>3</sup> /час
Внутренний диаметр трубки $d$ :	0,020 м
Длина трубки с катализатором :	2,5 м
Количество трубок в реакторе $n$ :	2500
Объёмный расход газа через трубку 25х2 :	$V_{1mp} = \frac{V}{n} = 0,365041512 \text{ м}^3/\text{час}$
Объём катализатора в 1-й трубке :	$V_{кат} = \frac{\pi d^2}{4} \cdot L = 0,000785398 \text{ м}^3$
Параметры таблетки : Высота $h_{ч} =$	5 мм
Диаметр $d_{ч} =$	5 мм
Доля свободного объёма катализатора $\varepsilon$ :	0,4
Динамическая вязкость $\mu$ :	0,000021953 Па*с
Удельный вес газа $P_{уд}$ :	804,42 кгс/м <sup>3</sup>

#### Расчётные данные :

Площадь поверхности катализатора :	$S_{кат} = \frac{\pi d^2}{4} = 0,000346361 \text{ м}^2$
Диаметр трубки с кат. :	20 мм
Фиктивная скорость газа :	$w_{\phi} = V_{1mp} / S_{кат} = 752,8106395 \text{ м/час}$
Реальная скорость газа :	$w = w_{\phi} / \varepsilon * 3600 = 0,522785166 \text{ м/сек}$
Критерий Рейнольдса :	$Re = \frac{w \cdot d \cdot \rho}{\mu} = 39054,69288$
Высота слоя катализатора :	2,500 метра
Коэффициент сопротивления :	$\lambda = 4 \cdot \left( \frac{36,3}{Re} + 0,4 \right) = 1,603717863$
Гидравлич. сопротивление катализатора :	$\Delta P_{кат} = \frac{L \cdot \lambda \cdot w^2}{2 \cdot 9,81 \cdot d} = 0,224630306 \text{ кгс/см}^2$
Гидравлическое сопротивление трубки без катализатора :	4,58468E-05 кгс/см <sup>2</sup>
Общее гидравлическое сопротивление :	0,224676153 кгс/см <sup>2</sup>
Потери на местные сопротивления :	$\Delta P_{м.с.} = \sum \zeta \frac{w^2 \rho}{2}$
Коэффициент местных сопротивлений	

входной и выходной камеры реактора :  $\zeta_{ex} = \zeta_{ex} = 1,5$

Коэффициент местных сопротивлений

на входе и выходе из трубок :  $\zeta_{ex} = \zeta_{ex} = 1$

Сумма местных сопротивлений в реакторе равна : 56,02738767 Па  
0,000571125 кгс/см<sup>2</sup>

Общее гидравлическое сопротивление реактора :

$$\Delta P = \Delta P_{\text{кат}} + \Delta P_{\text{тр}} + \Delta P_{\text{м.с.}} = 0,225247278 \text{ кгс/см}^2$$

## 2.4 Расчет котла – утилизатора

### 2.4.1 Расчет обечайки корпуса

P= 4,6 МПа; T= 240С; D= 1400 мм; Материал 15ХМ;

Расчетная толщина стенки корпуса определяется по формуле:

$$S_e = 0.5D \sqrt{\beta_R - 1}, \quad (22)$$

где D- внутренний диаметр корпуса.

D=1400 мм

$\beta_R$  - расчетный коэффициент толстостенности.

$$\beta_R = \exp\left(\frac{p}{\sigma_T \cdot \varphi}\right), \quad (23)$$

где p- расчетное давление в корпусе

p= 4,6 Мпа;

$\sigma_T$  -- допускаемое напряжение для материала корпуса при расчетной температуре.

$$\sigma_T = \min \left\{ \frac{\sigma_T^t}{n_T} ; \frac{\sigma_\sigma^t}{n_\sigma} \right\}, \text{ МПа} \quad (24)$$

$\sigma_T^t$  - предел текучести материала корпуса при расчетной температуре

$\sigma_T^t = 7,07 \text{ МПа}$

$\sigma_\sigma^t$  - предел прочности материала корпуса при расчетной температуре  
=16,4 МПа



$n_T$  - коэффициент запаса прочности по пределу текучести [1]

$$n_T = 1,5$$

$n_B$  - коэффициент запаса прочности по пределу прочности [1]

$$n_B = 2,4$$

$$7,07/1,5 = 4,71 \text{ МПа}$$

$$16,4/2,4 = 6,83 \text{ МПа}$$

Принимаем  $\sigma_{\text{н}} = 127,6 \text{ МПа}$

$\varphi$  - коэффициент прочности сварного соединения,

$$\varphi = 1,0$$

$$\beta_R = \exp\left(\frac{12,5}{127,6 \cdot 1}\right), \quad (25)$$

$$\beta_R = \exp 0,098 \quad (26)$$

$$\beta_R = 1,105$$

$$S_R = 0,5 \cdot 1400 \cdot (1,105 - 1) = 73,5, \text{ мм}$$

Исполнительная толщина стенки корпуса должна удовлетворять условию:

$$S \geq S_R + C, \text{ мм}, \quad (27)$$

где  $C$  - сумма прибавок к расчетной толщине стенки,

$$C = C_1 + C_2 + C_3, \quad (28)$$

где  $C_1 = 1,5$  мм - прибавка к расчетной толщине для компенсации коррозии,

$C_2$  - прибавка для компенсации минусового допуска на толщину листа,

$C_3$  - технологическая прибавка, учитывающая утончение при гибке, штамповке, и т.д.

Для механически обработанных деталей принимаем:

$$C_2 = 0; \quad C_3 = 0$$

$$S \geq 73.5 + 1.5 = 75 \text{ мм}$$

Принимаем исполнительную толщину стенки корпуса равной

$$S = 85 \text{ мм}$$

Допускаемое давление определяется по формуле:

$$p = p_0 \cdot \varphi \cdot \ln \beta, \text{ МПа} \quad (29)$$

где  $\beta$  - исполнительный коэффициент толстостенности,

$$\beta = \frac{D + 2 \cdot C}{D}, \quad (30)$$

$$\beta = \frac{1400 + 2 \cdot (85 - 1.5)}{1400} = 1.119$$

$$\ln 1.119 = 0.112$$

$$p = 127.6 \cdot 1 \cdot 0.112 = 14.29 \text{ МПа}$$

Расчет применим для цилиндрических обечаек при выполнении условия:

$$\frac{S - C}{D} \leq 0.4 \quad (31)$$

$$\frac{85 - 1.5}{1400} \leq 0.4$$

$$0.059 < 0.4$$

Условие выполняется.

#### 2.4.2 Расчет сферического днища

Номинальная толщина стенки днища должна быть не менее:

$$S = S_R + C, \text{ мм} \quad (32)$$

где

$$S_R = \frac{p \cdot D}{4 \cdot \varphi \cdot p_0} \cdot \frac{D}{2h}, \text{ мм} \quad (33)$$

где  $\varphi$  - коэффициент прочности

$$\varphi = 1$$

$\sigma_{\text{доп}} = 127,6 \text{ МПа}$  – допускаемое напряжение материала днища при расчетной температуре

$$S_R = \frac{12,5 \cdot 1400}{4 \cdot 1 \cdot 127,6 - 12,5} \cdot \frac{1400}{2 \cdot 700} = 35,1, \text{ мм} \quad (34)$$

$$C = C_1 + C_2, \text{ мм} \quad (35)$$

$$C_1 = 1,5, \text{ мм}$$

$$C_2 = 0,15 \cdot 100 = 15, \text{ мм}$$

$$S = 35,1 + 1,5 + 15 = 52,5, \text{ мм}$$

Принимаем исполнительную толщину стенки днища равным 100 мм.

Допускаемое давление определяется по формуле:

$$\sigma_{\text{доп}} = \frac{4 \cdot (\sigma_{\text{доп}} - C) \cdot \sigma_{\text{доп}} \cdot \frac{2h}{D}}{D + (\sigma_{\text{доп}} - C) \cdot \frac{2h}{D}}, \text{ МПа}$$

$$\sigma_{\text{доп}} = \frac{4 \cdot (100 - 16,5) \cdot 127,6 \cdot 1 \cdot \frac{2 \cdot 700}{1400}}{1400 + (100 - 16,5) \cdot \frac{2 \cdot 700}{1400}} = 28,72, \text{ МПа} \quad (35)$$

Расчет применим для сферических при соблюдении условий:

$$0,5 \geq \frac{h}{D} \geq 0,2; \quad (36)$$

$$0,1 \geq \frac{S - C}{D} \geq 0,0025; \quad (37)$$

где  $H=700$  мм- высота сферической части днища:

$$0,5 \geq \frac{700}{1400} \geq 0,2; \quad \frac{90 - 15}{1400} \geq 0,0025$$

$$0,5 = 0,5 \geq 0,2; \quad 0,1 \geq 0,05 \geq 0,0025$$

Условия выполняются.

### 2.4.3 Расчет обечайки камеры

$P = 2,3 \text{ МПа}$ ;  $D = 1400 \text{ мм}$ ;  $\sigma_{\text{доп}} = 134,4 \text{ МПа}$

Расчетная толщина стенки обечайки камеры, нагруженной внутренним избыточным давлением:

$$S \geq S_p + C, \text{ мм}$$

где

$$S_p = \frac{p \cdot D}{2 \cdot [\sigma] \cdot \varphi_p - p}, \text{ мм} \quad (38)$$

где

$p=2,3$  МПа - расчетное давление в камере;

$D_y=1400$  мм - внутренний диаметр камеры;

$[\sigma]=134,4$  МПа - допускаемое напряжение материала камеры при расчетной температуре;

$\varphi_p=1$  - коэффициент прочности продольного сварного шва.

C- сумма прибавок к расчетным толщинам:

$$C = C_1 + C_2, \text{ мм}$$

где

$C_1=1,5$  мм - прибавка для компенсации коррозии;

$C_2=1,6$  мм - прибавка для компенсации минусового допуска.

$$C=1,5+1,6=3,1 \text{ мм}$$

$$S_p = \frac{2,3 \cdot 1400}{2 \cdot 134,4 \cdot 1 - 2,3} = 12,08 \text{ мм}$$

$$S \geq 12,08 + 3,1 = 15,18 \text{ мм}$$

Толщину стенки камеры принимаем 70 мм

Допускаемое внутреннее избыточное давление рассчитываем по формуле:

$$p = \frac{2 \cdot [\sigma] \cdot \varphi_p \cdot (S - C)}{D + S - C}, \text{ МПа} \quad (39)$$

$$p = \frac{2 \cdot 134,4 \cdot 1 \cdot (70 - 3,1)}{1400 - 70 - 3,1} = 12,25 \text{ МПа}, \quad (40)$$

#### 2.4.4 Расчет днища камеры

Расчетная толщина стенки днища, нагруженного внутренним избыточным давлением, определяется по формуле:

$$S_1 \geq S_{1p} + C, \text{ мм}$$

$$S_{1p} = \frac{p \cdot R}{2 \cdot \varphi \cdot R - 0.5 \cdot p}, \text{ мм} \quad (41)$$

где

$R=1400$  мм- радиус кривизны в вершине днища;

$$C = C_1 + C_2 + C_3, \text{ мм}$$

$$C_3 = 0,15 \cdot 25 = 3,75 \text{ мм}$$

$$C = 1,5 + 0,8 + 3,75 = 6,05 \text{ мм} \quad 6,05\text{- технологическая прибавка.}$$

Толщину стенки днища камеры принимаем 25мм.

$$S_{1p} = \frac{2,3 \cdot 1400}{2 \cdot 1 \cdot 134,4 - 0,5 \cdot 2,3} = 12,03 \text{ мм}$$

$$S_1 \geq 12,03 + 6,05 = 18,08 \text{ мм}$$

Допускаемое внутреннее избыточное давление рассчитывается по формуле:

$$p = \frac{2 \cdot (S_1 - C) \cdot \varphi \cdot R}{R + 0,5 \cdot (S_1 - C)}, \text{ МПа}$$

$$p = \frac{2 \cdot (25 - 6,05) \cdot 1 \cdot 134,4}{1400 + 0,5 \cdot (25 - 6,05)} = 3,61 \text{ МПа} \quad (42)$$

#### 2.4.5 Расчет укрепления отверстий

Расчетный диаметр одиночного отверстия, не требующего укрепления в обечайке камеры:

$$d_0 = 2 \left( \frac{S - C}{S_p} - 0,8 \right) \cdot \sqrt{D_p (S - C)}, \text{ мм}$$

$$d_p < d_0$$

$$d_0 = 2 \left( \frac{70 - 3,1}{12,25} - 0,8 \right) \cdot \sqrt{1400 (70 - 3,1)} = 2853 \text{ мм} \quad (43)$$

Отверстия в камере  $D_y = 500 \text{ мм}$  и  $D_y = 600 \text{ мм}$  укрепления не требуют.

Расчетный диаметр одиночного отверстия, не требующего укрепления в обечайке корпуса определяется по формуле:

$$d_0 = 2 \left( \frac{85 - 1.5}{73.5} - 0.8 \right) \cdot \sqrt{1400 \cdot (85 - 1.5)} = 229.8 \text{ мм} \quad (44)$$

Расчетный диаметр отверстия в стенке обечайки определяется по формуле:

$$d_p = d + 2C_s, \text{ мм} \quad (45)$$

где  $d=150\text{мм}$ - внутренний диаметр штуцера.

$$d_p = 150 + 2 \cdot 1.5 = 153 \text{ мм}$$

$$153 \text{ мм} < 229,8 \text{ мм}$$

Отверстие в обечайке корпуса укрепления не требует.

Расчетная толщина стенки штуцера камеры, нагруженного внутренним давлением определяется по формуле:

$$S_{1p} = \frac{p \cdot (D_y + 2C_s)}{2 \cdot [\sigma] \cdot \varphi_1 - p}, \text{ мм} \quad (46)$$

где  $[\sigma] = 134,4 \text{ МПа}$  – допускаемое напряжение материала штуцера при расчетной температуре;

$\varphi_1 = 1$  – коэффициент прочности продольного сварного шва;

Для штуцера  $D_y = 600 \text{ мм}$ :

$$S_{1p} = \frac{2,3 \cdot (600 + 2 \cdot 1,5)}{2 \cdot 134,4 \cdot 1 - 2,3} = 5,11, \text{ мм} \quad (47)$$

Для штуцера  $D_y = 500 \text{ мм}$ :

$$S_{1p} = \frac{2,3 \cdot (489 + 2 \cdot 1,5)}{2 \cdot 134,4 \cdot 1 - 2,3} = 4,24, \text{ мм} \quad (48)$$

Толщину стенок штуцера принимаем равной 40мм.

Расчетная толщина стенки штуцера корпуса, нагруженного внутренним давлением определяют по формуле:

$$S_{1p} = \frac{12,5 \cdot (50 + 2 \cdot 1,5)}{2 \cdot 127,6 \cdot 1 - 12,5} = 7,9 \text{ мм} \quad , \quad (49)$$

$\sigma_{\text{д}} = 127,6 \text{ МПа}$  – допускаемое напряжение материала штуцера при расчетной температуре.

Толщину стенок штуцера принимаем равной 70 мм.

#### 2.4.6 Расчет трубной решетки

Толщина трубной решетки в зоне перфорации определяется по формуле:

$$S_p \geq S_p^p + C, \text{ мм}$$

где

$$S_p^p = \frac{D_{\text{сн}}}{4,2} \cdot \sqrt{\frac{P_R}{\varphi_E \cdot \sigma_{\text{д}}}}, \text{ мм} \quad (50)$$

где  $D_{\text{сн}} = 1525 \text{ мм}$  – средний диаметр прокладки;

$P_R = 12,5 \text{ МПа}$  – расчетное давление;

$\sigma_{\text{д}} = 139,4 \text{ МПа}$  – допускаемое напряжение для материала решетки при расчетной температуре;

$\varphi_E$  – эффективный коэффициент ослабления;

$$\varphi_E = 1 - \frac{d_E}{t} \quad (51)$$

где

$$d_E = d_0 - 2S_T \quad (52)$$

где

$d_0 = 25,35 \text{ мм}$  – диаметр отверстия в решетке;

$S_T = 2,5 \text{ мм}$  – толщина стенки трубы;

$t = 32 \text{ мм}$  – шаг расположения отверстий.

$$d_E = 25,35 - 2 \cdot 2,5 = 20,35 \text{ мм}$$

$$\varphi_E = 1 - \frac{20,35}{32} = 0,364$$

$$S_p^p = \frac{1525}{4.2} \cdot \sqrt{\frac{12.5}{0.364 \cdot 139.4}} = 180.2 \text{ мм}$$

$$S_p \geq 180.2 + 3 = 183.2 \text{ мм}$$

Толщину трубной решетки принимаем равной 270 мм [4]

## 2.5 Технологический и конструктивный расчет основного аппарата

Расчет реактора синтеза метанола.

Определяем объем катализатора:

$$V_{\text{КАТ}} = V_C / V_{\text{ОБ}} \text{ (м}^3\text{)}, \quad (53)$$

где  $V_C$  – объем сырья при нормальных условиях, м<sup>3</sup>/ч

$V_{\text{ОБ}}$  – объемная скорость, ч<sup>-1</sup>,

$$V_{\text{ОБ}} = 213483,7$$

$$V_C = G_C \times 22.4 / M_C, \quad (54)$$

где  $G_C$  – масса поданного сырья, кг/ч

Принимаем молярную массу водорода – 2, так как его в сырье 70%.

$$V_C = (286620 \times 22,4) / 2 = 14410154,1$$

$$V_{\text{КАТ}} = 14410154,1 / 213483,7 = 67,5 \text{ м}^3$$

Объем газа на входе в реактор при условиях протекания реакции.

$$V/C = G_C \times 22,4 \times T \times 0,1013 / 273 \times \rho \times 3600 \times M \text{ (м}^3\text{/с)}, \quad (55)$$

где  $G_C$  – масса сырья, кг/ч

$T$  – температура сырья, К,  $205 + 273 = 478 \text{ К}$

0,1013 – атмосферное давление при нормальных условиях (МПа).

$M_C$  – средняя молекулярная масса сырья, принимаем  $M_{\text{H}_2} = 2$

$\rho$  – давление в реакторе, МПа,  $\rho = 10 \text{ МПа}$

$$\begin{aligned} V/C &= 286620,9 \times 22,4 \times 478 \times 0,1013 / 273 \times 10 \times 3600 \times 2 = \\ &= 310880309,5 / 19656000 = 15,82 \text{ м}^3\text{/с} \end{aligned}$$

Объем газа на выходе из реактора:

$$V/K.G. = (286617 \times 22,4 \times 507 \times 0,1013) / (273 \times 10 \times 3600 \times 2) =$$



$$= 329736762,1 / 19656000 = 16,7 \text{ м}^3/\text{с}$$

где  $T_{\text{кат.}} = 234^\circ\text{C}$

$M_{\text{К.Г.}} = 286617 \text{ кг/ч}$

$M_{\text{С К.Г.}}$  – средняя молярная масса контактного газа. (Принимаем по водороду).

Средний объем газа при условиях реакций:

$$V_{\text{O.P.}} = (15,82 + 16,7) / 2 = 16,3 \text{ м}^3/\text{с}$$

Площадь сечения аппарата при средней линейной скорости:

$$W = 2,66 \text{ м/с (по данным цеха)}$$

$$S = V_{\text{ср.}} / W, \quad (56)$$

$$16,3 / 2,66 = 6,13 \text{ м}^2$$

Диаметр аппарата:

$$D = 1,13 \times \sqrt{S} \text{ (м)}$$

$$D = 1,13 \times \sqrt{6,13} = 2,8 \text{ м}$$

Принимаем диаметр аппарата 3м.

Тогда истинная площадь сечения аппарата будет:

$$S = D^2 / 1,13^2 = 3^2 / 1,13^2 = 7,05 \text{ м}^2$$

Расчетная высота «кипящего» слоя:

1. Первая полка:

$$H_1 = V_{\text{кип.слоя}} / S, \quad (57)$$

$$29,9 / 6,13 = 4,87 \text{ м}$$

$V_{\text{кип.слоя}}$  первой полки (данные цеха)

$$V_{\text{кип.слоя}} = 29,9 \text{ м}^3$$

2. Вторая полка:

$$H_2 = 21 / 6,13 = 3,43 \text{ м}$$

3. Третья полка:

$$H_3 = 23,8 / 6,13 = 3,88 \text{ м}$$

4. Четвертая полка:

$$H_4 = 23,8 / 6,13 = 3,88 \text{ м}$$

Время контактирования:

$$\tau V_{\text{кип.слоя}} / V_i \text{ ср}, \quad (58)$$

$$98,5/16,3 = 6,04 \text{ сек}$$

$$\tau = H / W = (H_1 + H_2 + H_3 + H_4) / W, \quad (59)$$

$$(3,88 + 3,88 + 3,43 + 4,87) / 2,66 = 6,04 \text{ сек}$$

где  $H_1, H_2, H_3, H_4$  – высоты кипящего слоя

$W$  – линейная скорость

Расчет толщины обечайки:

$$S' = D_{\text{нр}} / 2\sigma\partial \varphi \text{ ш} + P, \quad (60)$$

где  $P$  – расчетное давление = 100 кг/м<sup>2</sup>

$\sigma\partial$  - номинальное допустимое напряжение для стали марки 09Г2С = 130МН/м<sup>2</sup>

Для стали 09Г2С -1300 кгс/см<sup>2</sup> (справочные данные).

$D_{\text{н}}$  – диаметр наружный

Определяем отношение определяющих параметров  $\sigma\partial$  и  $P$  с учетом коэффициента  $\varphi \text{ ш}$ .

$$(\sigma\partial / P) \times \varphi \text{ ш}, \quad (61)$$

$$130/10 \times 0,95 = 12,35 \geq 5$$

Номинальная расчетная толщина стенки обечайки:

$$S' = (D_{\text{н}} \times P) / 2\sigma\partial \varphi \text{ ш} + P = (3 \times 10) / (2 \times 130 \times 0,95 + 10), \quad (62)$$

$$30 / 257 = 0,1167 \times 10 \text{ м}^{-3} = 116,7 \text{ мм}$$

Толщину стенки обечайки с учетом прибавок определяем по формуле:

$$S = S' + C, \quad (63)$$

$$116,7 + 3,3 = 120 \text{ мм}$$

Диаметр входного штуцера (Ввод сырья):

$$d_{\text{вх}} = 1,13 \sqrt{V_1 / W}, \quad (64)$$

где  $V_1$  – объем газа на входе в реактор при условиях протекания реакции

$W$  – скорость газа в трубопроводах

$$W = 20,2 \text{ м/с}$$

$$d_{\text{вх}} = 1,13 \sqrt{15,82/20,2} = 1 \text{ м}$$

Диаметр выходного штуцера:

$$d_{\text{вых}} = 1,13 \sqrt{16,7/20,2} = 1,03 \text{ м}$$

С учетом расчетных данных по ГОСТ выбираем аппарат для синтеза метанола.

Д = 3000мм - общая длина

t<sub>стенки</sub> расчетная – 280 С°

Материал – сталь 9Г2С

Реактор имеет четыре горизонтальные полки катализатора (насыпной), с размерами полок:

1 полка:

Высота – 2,8м

Длина - 4,87м

Объем - 29,9м³

2 полка:

Высота – 2,8м

Длина - 3,43м

Объем - 21м³

3 полка:

Высота – 2,8м

Длина - 3,88м

Объем - 23,8м³

4 полка:

Высота – 2,8м

Длина - 3,88м

Объем - 23,8м³

Между полками для снятия тепла экзотермической реакции установлены два котла утилизатора и газовый теплообменник.

С наружи реактор обшивается изоляционным материалом и покрывается алюминиевыми листами для предотвращения потерь тепла в окружающую среду (атмосферу).

Общее расчетное давление 10МПа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен исчерпывающий литературный анализ реакции синтеза метанола из оксида углерода и водорода. Проанализированы недостатки существующей технологической схемы и реактора синтеза.

1. Представленные изменение в блоке синтеза метанола позволяют сделать следующие выводы: Проведя исследования по возможным схемам агрегатов производства метанола, был предложен оптимальный вариант модернизации синтеза метанола. Изучив все типы реакторов было выявлено, что в данной схеме эффективнее использовать изотермический трубчатый реактор. При модернизации схемы синтеза метанола увеличилась выработка на 9316,24 кг/час. Так же при модернизации схемы уменьшается нагрузка на второй реактор синтеза метанола. Снижается нагрузка на катализатор.

2. Путем проведения маркетинговых исследований выявлена в ближайшие годы высокая актуальность синтеза метанола и, следовательно, необходимость совершенствования технологии его синтеза.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Абдалхамид, Д. Система экстремального управления многополочным реактором с моделью / Вісник СНУ. - 2012. - №15(186). - ч.2. - С.152-156.
2. Айнштейн В.Г. / Процессы и аппараты химической технологии. Учебник.- М: Высшая школа,2003. – 1730с.
3. Амелин А.Г., Фурмер И.Э. / (сост.) Практикум по общей химической технологии. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1980. — 56 с.
4. Амелин, А. Г. Общая химическая технология / А. Г. Амелин, А.М.Кутепов – М.: Химия, 1977. – 324 с.
5. Багманова Р.Х., Дорожкин В.П. / Материальные балансы химико-технологических процессов. Методические указания. Нижнекамск, НХТИ КНИТУ, 2012. - 73 с.
6. Баймухамбетова М.Г., Рыжак Ю.Ф. / Общая химическая технология. Методические указания и контрольные задания для студентов заочной формы обучения. - Павлодар, ПГУ им. С. Торайгырова, 2007. – 36 с.
7. Банди Б. Методы оптимизации. Вводный курс / Б. Банди. Пер. с англ. - М.: Радио и связь, 1988. – 128с.
8. Бесков В.С. / Методические указания по проведению программированного контроля в лабораторном практикуме по курсу Химические процессы в реакторе. МХТИ им. Д.И.Менделеева, 1987. — 52 с.
9. Бесков В.С., Игнатенков В.И., Вяткин Ю.Л. / Курсовые работы в химической технологии. Методическое пособие. РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2003. — 40 с.
10. Бутт Ю.М., Дудеров Г.Н., Матвеев Г.М. / Общая технология силикатов. - Киев: Высшая школа, 1983. – 599с.
11. Вальков А.В., Хмелевская Н.Д. / Химическая технология. Лабораторный практикум. Лабораторный практикум. Сергиевский В.В. (ред.). НИЯУ МИФИ, 2010. — 56 с.

12. Ведерникова М.И., Таланкин В.С., Панова Т.М. / Общие требования к выполнению и оформлению курсовых и дипломных проектов (работ) ч.1 и 11, 2002г., 106с.
13. Вольфович С.И. (ред.) / Практикум по химической технологии. МГУ, 1968. - 367 с.
14. Гапон В.П., Мирончук П.А., Пушкарев С.И. / Синтез метанола. М. Химия, 1971. 57 с.
15. Глазко И.Л. / Составление материальных балансов типовых производств органического синтеза. Расчет тепловой изоляции. Расчет теплообменной аппаратуры. Самара, СамГТУ, 2012. - 73 с.
16. Горина Л.Н. / Методические указания к дипломному проектированию по БиЭОДП. Тольятти: ТГУ. 2003. 17 с.
17. Горина Л.Н. / Обеспечение безопасных условий труда на производстве.// Тольятти: ТГУ. 2000. 68 с.
18. Грошева Л.П. / Основы материального баланса. Методическое пособие. - Великий Новгород, НГУ, 2006. - 14 с.
19. Грошева Л.П. / Теоретические основы химической технологии. Методическое пособие. Новгородский государственный университет, 2007. - 19 с.
20. Зайцев М.Н. / Экономика промышленного предприятия. М.: Высш. шк.1998. 120 с.
21. Захарова А.А. / Процессы и аппараты химической технологии. Уч. пособие для ВУЗов ООО "ИД Академия", 2006.- 528с.
22. Инструкции по технике безопасности для работающих в ОАО «ТОЛЬЯТТИАЗОТ». Тольятти 2000. 36 с.
23. Инструкция по рабочему месту оператора ДПУ отделения синтеза агрегата синтеза метанола / ООО «Томет». Тольятти, 1999. 48 с.
24. Источник: [http://www.newchemistry.ru/letter.php?n\\_id=883](http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=883)
25. Караваев М.М., Леонов В.Е., Попов И.Г. / Технология синтетического метанола. М. Химия. 1984. 6 с.

26. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия. 1973. 754 с.
27. Кононова Г.Н., Сафонов В.В., Егорова Е.В. / Расчет материального баланса
28. Лашинский А.А., Толчинский А.Р. / Основы конструирования и расчета химической аппаратуры. Л. Машиностроение, 1970. 752 с.
29. Лин Г.И. / Кинетика и механизм синтеза метанола из окислов углерода и водорода. Хим. пром – сть. 1980. 145 с.
30. Костюкова Мария / Статья “Найден катализатор для получения метанола из воздуха” от 22.04.2009г. Источник: Nanonewsnet.ru
31. Кузнецова И.М., Харлампиди Х.Э., Батыршин Н.Н. / Общая химическая технология. Материальный баланс химико-технологического процесса.
32. Кутепов А.М., Бондерева Т.И. / Общая химическая технология. М.:Высш.шк.,1985. 448 с.
33. Кутёпов А.М., Бондарёва Т.И, Беренгартен М.Г. / Общая химическая технология, Москва, "Высшая школа", 1990г.
34. Лекции по основам химической технологии. МИТХТ. — 65 с
35. Леонтьева А.И., Брянкин К.В. / Общая химическая технология Учеб. пособие.
36. Мещеряков Г.В. , Коммиссаров Ю.А. / Конверсия природного газа для совместных производств метанол-водород, метанол-аммиак. 2011г. Ст 72-76.
37. Мухлёнов И.П. / Общая химическая технология. Том 2 - Важнейшие химические производства
38. Мухленов И. П. / Расчеты химико-технологических процессов Учебное пособие для вузов. Химико-технологических систем интегральным методом. 1976г. 248 с.



39. Орлов В.П. / Процессы и аппараты химической технологии. Справочные материалы. Учебное издание. Екатеринбург: УГЛТУ, 2002.- 121с.
40. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. / Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л.: Химия. 1987. 572 с.
41. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. / Примеры и задачи по курсу ПАХТ Учебное пособие.- М.: ООО “ ИД Альянс”, 2005.-576 с.
42. Пащенко А.А. / Общая технология силикатов – Киев: Вища школа, 1983.- 408с.
43. Попов И. Г., Воронкова Н.С., Решетняк Л.Ф. / Физико – химические основы синтеза метанола. М. Химия, 1986. 185 с.
44. Розовский А.Я., Лин Г.И. / Теоретические основы процесса синтеза метанола. М.: Химия, 1990. 272 с.
45. Семенова И.В. / Общая химическая технология. М.: изд-во МГОУ, 2013. — 33 с
46. Сиденко П.М. / Измельчение в химической промышленности. Изд. 2-е, перераб.
47. Тауки А.Н., Кузьмин А.Ф., Смирнов Н.А., Смирнов А.В., 2011 / Вестник КГУ им. Н.А. Некрасова № 2, 201г.
48. ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАНОЛА: современные тенденции / [http://newchemistry.ru/printletter.php?n\\_id=3448](http://newchemistry.ru/printletter.php?n_id=3448)
49. Тимофеев В. С., Серафимов Л. А., изд. «Высшая школа», / Принципы технологии основного органического синтеза и нефтехимического синтеза: учебное пособие для вузов 2003г.
50. Тихвинская М.Ю., Волынский В.Е. / Практикум по химической технологии. Учеб. пособие для студентов пед. ин-тов по хим. и биол. спец. Просвещение, 1984. – 160 с.
51. Чебунина Е.И., Балдаев Н. С / Общая Химическая технология. Методические указания, Часть 1. Улан-Удэ Восточно-Сибирский Государственный Технологический Университет, 2005.

52. Шелдон Р.А. / Химические продукты на основе синтез – газа. М.: 1987. 25с.
53. Шушкина Ж.В. / Методические указания к экономическому обоснованию дипломных проектов. Тольятти: ТГУ. 1997ю
54. Щербина Л.А. Будкуте И.А. Рогова Е.А. (сост.) / Лабораторный практикум по курсу общая химическая технология. Могилев: Могилевский государственный университет продовольствия, 2004. — 36 с.
55. Юкельсон И. И., / Технология основного органического синтеза
56. Driankov, D. Palm, R. Advances in Fuzzy Control [Text] / D. Driankov, R.Palm // Physica-Verlag. Heidelberg. Germany - 1988. P. 129-137.
57. Graaf G.H., Stamhuis E.J., Beenackersz A.A. Kinetics of low-pressure methanol synthesis / Chemical Engineering Science.1988. Vol. 43. no. 12. pp. 3185–3195.
58. Villa P., Forzatti P., Buzzi-Ferraris G. Synthesis of alcohols from carbon oxides and hydrogen // Ind. Engng Chem. Process Des. Dev.– 1985. – Vol. 24. – P. 12–19.
59. Seyfert W., Luft G. Untersuchungen zur Methanolsynthese im Mitteldruckbereich / Chemie-Ingr-Techn. – 1985. – Vol. 57. – P. 482–483.
60. Seraya, O. V., Domin, D. A. Linear regression analysis of a small sample of fuzzy input data (2012) Journal of Automation and Information Sciences, 44 (7), pp. 34-48.