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

Институт химии и энергетики
(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»
(наименование)

18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»
(код и наименование направления подготовки / специальности)

«Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов»
(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Оптимизация технологии синтеза производства метанола

Обучающийся Баутдинов Р.М.
(Инициалы Фамилия) (личная подпись)

Руководитель Ю.В. Чариков
(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2023

Росдистант
ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ ДИСТАНЦИОННО

Аннотация

Тема выпускной квалификационной работы: «Оптимизация технологии синтеза производства метанола».

Выпускная работа состоит из введения, трех разделов, заключения, 16 таблиц, 4 рисунков, список используемых источников.

В выпускной квалификационной работе рассматривается вопрос совершенствования технологии синтеза крупнотоннажного производства метанола.

Целью работы является повышение производительности стадии синтеза производства метанола.

Объектом исследования стадия синтеза производства метанола.

Во введении ставится цель и формулируются задачи работы.

В первом разделе проанализирован механизм реакции синтеза метанола, рассмотрены особенности технологии и аппаратурного оформления процесса синтеза.

Во втором разделе рассмотрена технология синтеза метанола существующего производства и обосновано предлагаемое техническое решение

В третьем разделе приводятся данные по расчетам основного оборудования

В заключении делаются выводы о техническом эффекте оптимизации.

Содержание

Введение 4
1 Аналитическая часть 6
1.1 Основные свойства и область применения метанола 6
1.2 Химизм и кинетика синтеза метанола 8
1.3 Технологические особенности процесса синтеза метанола 12
2 Технологическая часть 18
2.1 Описание технологического процесса 18
2.1.1 Гидросероочистка природного газа 20
2.1.2 Получение синтез-газа 20
2.1.3 Синтез метанола 21
2.2 Анализ применяемой технологии 26
3 Расчетная часть 29
3.1 Материальный баланс четырехполочного адиабатического реактора ... 29
3.2 Тепловой баланс четырехполочного адиабатического реактора 36
3.3 Материальный баланс каскада изотермических реакторов 40
3.4 Энергетический баланс каскада изотермических реакторов 44
3.5 Конструктивный расчет изотермических реакторов 45
3.5.1 Конструктивный расчет первого изотермических реакторов 45
3.5.2 Конструктивный расчет второго реактора 50
3.6 Анализ преимуществ предлагаемого метода синтеза 53
Заключение 55
Список используемой литературы и используемых источников 56

Введение

Синтез метанола является важным процессом в химической промышленности, поскольку метанол широко используется в различных отраслях и имеет множество применений. Метанол является одним из наиболее востребованных химических продуктов благодаря своим уникальным свойствам и многообразным применениям.

Исторически, метанол был впервые получен в конце 17 века. В 1923 году немецкий химик Матиас Пирсон разработал процесс синтеза метанола, который получил название процесс Пирсона. Этот процесс стал основой для масштабного производства метанола и оставался доминирующим методом до недавнего времени.

Мировое производство метанола значительно и продолжает расти. По данным Международного совета по метанолу в 2021 году мировое производство метанола составило около 100 миллионов тонн.

Метанол широко используется в качестве промышленного растворителя, особенно в производстве лакокрасочных материалов, клеев и смол. Его химическая структура и физические свойства делают его идеальным для смешивания с другими соединениями и растворением различных веществ.

Кроме того, метанол является основным компонентом многих антифризов, топлив для спиртовых горелок и используется в качестве очистителя стекол и поверхностей.

Важность метанола в энергетике также нельзя недооценивать. Метанол является потенциальным источником возобновляемой энергии, поскольку он может быть произведен из различных сырьевых материалов, включая биомассу и отходы. Благодаря этой особенности, метанол играет важную роль в развитии альтернативных источников энергии и снижении зависимости мировой экономики от нефти и природного газа.

Однако, несмотря на большой объем производства и широкое использование, постоянная потребность в оптимизации процесса синтеза метанола приводит к развитию новых технологий и методов.

Целью работы является повышение производительности стадии синтеза производства метанола.

Для достижения поставленной цели требуется решить следующие задачи:

- проанализировать технологию синтеза метанола, выбрать кинетическую модель процесса;
- выделить технологические проблемы существующего производства;
- предложить и обосновать техническое решение по оптимизации процесса;
- произвести технологические расчеты оборудования.

1 Аналитическая часть

1.1 Основные свойства и область применения метанола

Метанол обладает хорошей растворимостью в воде, образуя гомогенные смеси во всех пропорциях. Это делает его полезным растворителем для многих органических и неорганических соединений.

Температура кипения метанола составляет около 64,7 °C, а температура плавления - около -97,6 °C. Это означает, что метанол обычно находится в жидком состоянии при комнатной температуре и давлении.

Плотность метанола составляет около 0,79 г/см^3, что значительно меньше, чем у воды. Он также обладает низкой вязкостью и поверхностным натяжением.

Метанол может быть окислен до формальдегида или дальше до муравьиной кислоты или уксусной кислоты. Реакция окисления метанола может быть осуществлена при помощи кислорода, водорода или окислителей, таких как хромовая кислота или калийный перманганат. Процесс окисления метанола может быть использован для получения других химических соединений.

Метанол может подвергаться реакции с кислородом или алкениловыми соединениями с образованием эфиров. Например, реакция метанола с этиленом может привести к образованию этилового эфира. Эфиры метанола широко используются в промышленности в качестве растворителей и компонентов топлива [13].

Метанол может быть использован в качестве источника водорода в реакциях дегидрирования. При контакте с катализаторами, метанол расщепляется на формальдегид и водород, что делает его полезным в процессах, требующих водородную реакцию [49].

Метанол обладает слабыми кислотными свойствами. При взаимодействии с щелочами он может образовывать метанолаты, которые

являются солями метанола. Метанолаты могут использоваться в качестве катализаторов и реагентов в различных химических реакциях.

Метанол является важным сырьем для производства различных химических соединений. Он используется в производстве формальдегида, уксусной кислоты, этиленгликоля, метилового метакрилата и других органических соединений. Эти соединения используются в производстве пластмасс, смол, лакокрасочных материалов, резиновых изделий и других продуктов [38].

Метанол широко используется в качестве альтернативного топлива и источника энергии. Он может быть смешан с бензином или дизельным топливом для повышения октанового числа и улучшения характеристик топлива. Метанол также используется в горелках и топках для производства тепла и энергии.

Метанол используется в качестве компонента в высокооктановых топливах, таких как метаноловый спирт (M85) или метаноловый бензин (M100). Эти топлива используются в гибридных и альтернативных топливных автомобилях. Метанол также может использоваться в горючих элементах, позволяющих генерировать электричество для электромобилей [41].

Метанол используется в процессе производства лекарственных препаратов, включая антибиотики, анальгетики и другие фармацевтические продукты. Он также может быть использован в процессе хранения и транспортировки медицинских препаратов.

Метанол может использоваться в различных промышленных процессах, таких как производство красителей, растворителей, антифриза, синтеза электронных компонентов, производства кормов для животных и многое другое [25].

1.2 Химизм и кинетика синтеза метанола

Синтез метанола осуществляется по реакции 1:

$$CO_2 + H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O - \Delta H \qquad (1)$$

Но в то же время по параллельному пути идет реакция 2, так называемого равновесия водяного газа:

$$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O - \Delta H \qquad (2)$$

Таким образом кинетика синтеза метанола обуславливается одновременным протеканием этих реакций. Учет каждой из них является необходимым для описания кинетики суммарного процесса, поскольку только их совокупность определяет концентрацию воды и диоксида углерода в реакционной зоне [16].

Рассмотрим схему детального механизма синтеза метанола, представленного на рисунке 1:

$$\begin{array}{ccccc}
X\cdot \overset{(\theta_1)}{H_2O} + CO_2 & \xleftrightarrow{(1)} & X\cdot \overset{(\theta_2)}{H_2O}\cdot CO_2 & \xleftrightarrow{(2)} & X\cdot \overset{(\theta_3)}{CO_2} + H_2O \\
\uparrow & & & & \updownarrow H_2 (3) \\
| & & & (\theta_4)\, X\cdot CO_2H_2 & \\
| & & & & \updownarrow 2H_2 (4) \\
 & & \text{----------} & & X\cdot H_2O + CH_3OH
\end{array}$$

Рисунок 1 – Механизм синтеза метанола

Взаимодействие CO со свободным центром приводит к его восстановлению при температурах синтеза и к выделению молекулы CO_2 в газовую фазу, например, по реакции 3:

$$2Cu^{2+}(O) + CO \rightarrow 2Cu^{+}() + CO_2 \quad (3)$$

Взаимодействие CO с центром, содержащим хемосорбированную воду, приводит к протеканию реакции конверсии 4-5:

$$X \cdot H_2O + CO \rightarrow X \cdot CO_2 + H_2 \quad (4)$$

$$X \cdot H_2O + CO \rightarrow X + CO_2 + H_2 \quad (5)$$

В результате либо происходит освобождение центра, либо появляется новый канал для замещения хемосорбированной воды на CO_2. Присутствие воды таким образом защищает центр от восстановления. На основе экспериментальных данных вклад в синтез метанола дополнительного канала не учитывается [19].

Обозначим через θ поверхностные концентрации комплексов в долях от числа активных центров (степень заполнения) и запишем уравнения скоростей стадий. Поскольку стадии 1,2 и, по-видимому, 3 являются элементарными реакциями, их скорость может быть определена в терминах основного постулата кинетики. Учитывая также, что все центры равноценны по реакционной способности, можно записать следующим образом 6-10:

$$W_1 = k_1\Theta_1 p_{CO_2} \quad (6)$$

$$W_2 = k_2\Theta_2 \quad (7)$$

$$W_3 = k_3\Theta_3 p_{H_2} \quad (8)$$

$$W_{-1} = k_{-1}\Theta_2 \quad (9)$$

$$W_{-2} = k_{-2}\Theta_3 p_{H_2O} \quad (10)$$

Поскольку стадия 4 в рассматриваемом случае протекает намного быстрее стадии3, скоростью стадии -3 можно пренебречь и считать, что все комплексы, подвергающиеся гидрированию, быстро превращаются в метанол с регенерацией $X \cdot H_2O$.

Запишем теперь уравнения баланса поверхностных комплексов 11-13:

$$\frac{d\Theta_1}{dt} = -k_1\Theta_1 p_{CO_2} + k_{-1}\Theta_2 + k_3\Theta_3 p_{H_2} \quad (11)$$

$$\frac{d\Theta_2}{dt} = k_1\Theta_1 p_{CO_2} + (k_{-1} + k_2)\Theta_2 + k_{-2}\Theta_3 p_{H_2O} \quad (12)$$

$$\frac{d\Theta_3}{dt} = k_2\Theta_2 - k_{-2}\Theta_3 p_{H_2O} - k_3\Theta_3 p_{H_2} \quad (13)$$

и, наконец, нормировочное условие 14:

$$\Theta_1 + \Theta_2 + \Theta_3 + \Theta_4 = 1 \quad (14)$$

Вводя условие стационарности $d\theta/dt=0$ и решая совместно систему любых трех уравнений из (11)-(13), можно найти стационарные концентрации всех поверхностных соединений кроме $X \cdot CO_2H_2$. Для рассматриваемого случая концентрации поверхностных соединений выражаются следующими формулами 15-18:

$$\Theta_1 = \frac{k_2k_3p_{H_2} + k_{-1}\left(k_{-2}p_{H_2O} + k_3p_{H_2}\right)}{k_2k_3p_{H_2} + k_1p_{CO_2}\left(k_{-2}p_{H_2O} + k_3p_{H_2}\right) + A} \quad (15)$$

$$\Theta_2 = \frac{k_1p_{CO_2}\left(k_{-2}p_{H_2O} + k_3p_{H_2}\right)}{k_2k_3p_{H_2} + k_1p_{CO_2}\left(k_{-2}p_{H_2O} + k_3p_{H_2}\right) + A} \quad (16)$$

$$\Theta_3 = \frac{k_1k_2p_{CO_2}}{k_2k_3p_{H_2} + k_1p_{CO_2}\left(k_{-2}p_{H_2O} + k_3p_{H_2}\right) + A} \quad (17)$$

$$A = k_1k_2p_{CO_2} + k_{-1}\left(k_{-2}p_{H_2O} + k_3p_{H_2}\right) \quad (18)$$

Скорость синтеза метанола, очевидно, будет определяться скоростью стадии 3 (уравнение 15). Подставляя в это уравнение значение θ_3 из (16), получим искомое кинетическое уравнение реакции синтеза метанола в виде уравнения 19:

$$W = \frac{k_3 K_1 p_{CO_2} p_{H_2}}{K_1 p_{CO_2} + K_{-2} p_{H_2O} + K_1 K_{-2} p_{CO_2} p_{H_2O} + \frac{k_3}{k_2} p_{H_2}\left(K_1 p_{CO_2} + \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1}\right)} \quad (19)$$

где K – константы равновесия соответствующих стадий.

Последний член знаменателя в выражении – единственный член, включающий малую константу k_3. Поэтому для реальных условий синтеза метанола, когда в реакционной смеси присутствуют CO_2 и H_2O в заметных количествах, этим членом можно пренебречь, не внося значительной погрешности в определенную скорость реакции. Тогда получим уравнение 20:

$$W \approx \frac{k_3 K_1 p_{CO_2} p_{H_2}}{K_1 p_{CO_2} + K_{-2} p_{H_2O} + K_1 K_{-2} p_{CO_2} p_{H_2O} + K_1 K_{-2} p_{CO_2} p_{H_2O}} \quad (20)$$

Это достаточно простое уравнение должно иметь силу вплоть до малых концентраций CO_2 в синтез-газе.

При высоких концентрациях CO_2 уравнение обращается в уравнение 21:

$$W = \frac{k_3 p_{H_2}}{1 + K_{-2} p_{H_2O}} \quad (21)$$

Наиболее полно раскрывает кинетику синтеза метанола следующее уравнение 22:

$$W = \frac{k_3 K_1 p_{CO_2} p_{H_2}}{\left(1 + K_1 p_{CO_2}\right)\left(1 + K_{-2} p_{H_2O}\right)^{-1}} \quad (22)$$

С теоретической моделью реакции равновесия водяного пара дела обстоят сложнее. Она носит приближенный характер, ввиду приближений и допущений, внесенных при ее выводе, и имеет вид уравнения 23:

$$W_k = \frac{kK_{-2}p_{H_2O}p_{CO}\left(1-\frac{p_{CO_2}p_{H_2}}{K_{p(k)}p_{H_2O}p_{CO}}\right)}{K_1p_{CO_2}+K_{-2}p_{H_2O}+K_1K_{-2}p_{CO_2}p_{H_2O}} \quad (23)$$

Рассматриваемые кинетические уравнения позволяют рассчитать равновесные составы потоков реактора синтеза метанола.

1.3 Технологические особенности процесса синтеза метанола

Существует несколько технологий синтеза метанола, каждая из которых имеет свои особенности.

Самая распространенная технология синтеза метанола основана на использовании синтез-газа, состоящего преимущественно из смеси водорода и оксида углерода. Синтез-газ может быть получен из природного газа, угля или биомассы с помощью процессов, таких как паровая риформинг или газификация [28].

Синтез метанола из синтез-газа обычно осуществляется с использованием катализаторов. Катализаторы играют важную роль в процессе синтеза метанола, поскольку они ускоряют реакцию и обеспечивают высокую селективность к желаемому продукту. Вот некоторые из наиболее распространенных катализаторов, используемых в синтезе метанола [22]:

- медь-цинковые;
- цинк-хромовые;
- медь-цинк-алюминиевые;
- модифицированные.

Медь-цинковые катализаторы являются наиболее распространенным типом катализаторов в процессе синтеза метанола. Они обычно представляют собой смесь меди и цинка, поддержанную на оксиде алюминия или других носителях. Эти катализаторы обладают высокой активностью и селективностью к образованию метанола [26].

Цинк-хромовые катализаторы также широко используются в процессе синтеза метанола. Они состоят из оксида цинка, оксида хрома и других примесей, таких как оксид алюминия или магния. Эти катализаторы обеспечивают высокую активность и стабильность при реакции синтеза метанола.

Медь-цинк-алюминиевые катализаторы представляют собой комплексные системы, включающие медь, цинк и алюминий в различных пропорциях. Они обладают высокой активностью и стабильностью и широко применяются в промышленности для синтеза метанола [8].

Реакция происходит при повышенных температурах (180-300°C) и давлениях (5-15 МПа).

Возможен иной подход к использованию метана в качестве сырья. Метан, главный компонент природного газа, также может быть использован в процессе синтеза метанола. Для этого метан подвергается процессу парциального окисления или реакции с водяным паром, образуя синтез-газ, который затем используется для синтеза метанола, как описано выше [43].

Технологические схемы синтеза метанола могут включать различные типы реакторов. Основные это адиабатические и изотермические реактора.

Адиабатический реактор - это тип реактора, в котором отсутствует теплообмен с окружающей средой. В таком реакторе нет подвода или отвода тепла, и вся энергия, выделяющаяся или поглощаемая в результате химической реакции, остается внутри системы.

В адиабатическом реакторе теплообмен с окружающей средой исключается. Это позволяет сохранять всю энергию, выделяющуюся или поглощаемую в процессе реакции, в системе. Температура реакционной смеси может значительно изменяться в зависимости от экзотермичности или эндотермичности реакции [48].

В адиабатическом реакторе необходим механизм контроля температуры. Это может включать использование катализаторов, которые способны поглощать или выделять тепло, или регулирующие системы,

которые контролируют подачу реагентов или реакционных условий для поддержания желаемой температуры.

Адиабатические реакторы обычно обеспечивают высокую эффективность, поскольку вся энергия реакции используется внутри системы. Это может привести к высокой конверсии реакции и высокому выходу желаемого продукта [11].

В некоторых реакциях, где существуют обратные реакции или равновесные смеси, адиабатические реакторы могут помочь достичь равновесного состояния. Отсутствие теплообмена позволяет сохранить продукты и реагенты в системе без существенного изменения равновесного состояния.

Хотя адиабатические реакторы обладают некоторыми преимуществами, они также могут иметь ограничения. Большие изменения температуры могут повлиять на кинетику реакции или на стабильность реакционной смеси, а также могут потребоваться дополнительные меры безопасности для контроля тепловых эффектов. Также стоит отметить, что адиабатические реакторы могут быть сложнее в управлении и требовать более точного контроля процесса реакции [35].

Адиабатические реакторы используются достаточно широко в процессах синтеза метанола.

Изотермический реактор - это тип реактора, в котором температура реакционной смеси поддерживается постоянной на протяжении всего процесса реакции. Это достигается путем поддержания теплообмена с окружающей средой, чтобы компенсировать выделяющееся или поглощаемое тепло в результате химической реакции [23].

Чтобы поддерживать постоянную температуру, в изотермическом реакторе применяется система теплообмена. Обычно это достигается путем циркуляции хладагента через охлаждающую или нагревательную оболочку реактора. Тепло от реакции передается через стенку реактора в хладагент и отводится или подводится для поддержания постоянной температуры.

В изотермическом реакторе требуется система регулирования температуры, которая контролирует подачу хладагента и поддерживает заданную температуру реакции. Это может быть достигнуто с помощью термостата или автоматического контроллера температуры.

В реакторе содержится реакционная смесь, состоящая из реагентов, продуктов и возможных промежуточных соединений. Реагенты постепенно подаются в реактор, а продукты выходят из него. Поддержание постоянной температуры в реакторе способствует достижению желаемого химического равновесия и обеспечивает высокую эффективность процесса [14].

Изотермические реакторы обладают рядом преимуществ. Они позволяют более точный контроль процесса реакции и поддержание стабильных условий. При использовании изотермических реакторов обеспечивается высокая конверсия и выход желаемого продукта. Также их отличительной чертой изотермических реакторов, с технологической точки зрения, является возможность достижения равновесных состояний в реакции, что может быть важно для реакций с обратными реакциями или равновесными смесями [27].

Однако изотермические реакторы также имеют некоторые ограничения, включая более сложную конструкцию и более высокие затраты на энергию для поддержания постоянной температуры.

Кроме того, реакции с высокой экзотермичностью или эндотермичностью могут требовать дополнительных мер для поддержания изотермичности [46].

Изотермические реакторы широко используются в промышленности для различных химических процессов, включая синтез метанола.

В качестве сырья для синтеза метанола чаще всего используют:

- природный газ и синтез-газ, полученный из природного газа, является основным сырьем для большинства процессов синтеза метанола.

- уголь может быть газифицирован, чтобы получить синтез-газ для синтеза метанола.

- биомасса, участвующая в процессах газификации, также может быть использованы для получения синтез-газа, который затем применяется для синтеза метанола [15].

Эволюция подхода к организации процесса синтеза метанола имела значительные изменения с момента первого промышленного процесса и до современности.

Процесс по синтезу метанола из углекислого газа и водорода: в начале 20-го века был разработан и коммерциализирован первый промышленный процесс синтеза метанола, основанный на реакции между углекислым газом и водородом в присутствии катализатора [47].

Во второй половине 20-го века активно разрабатывались и внедрялись процессы синтеза метанола на основе синтез-газа, получаемого из природного газа или угля. Эти процессы включали газификацию сырья для получения синтез-газа, который затем использовался в реакции синтеза метанола. Одним из наиболее распространенных процессов стал процесс "Мобиль", разработанный Институтом Мобиль в Германии [44].

В течение последних десятилетий активно проводились исследования по разработке новых и улучшенных катализаторов для процесса синтеза метанола. Целью было повышение активности и селективности реакции, а также улучшение экономических и экологических показателей процесса. Использование новых катализаторов позволило снизить температуру и давление реакции, улучшить конверсию реакции и повысить выход продукта.

В современности наблюдается тенденция к интеграции процесса синтеза метанола с другими процессами и технологиями для повышения эффективности и устойчивости. Например, интеграция с процессами очистки природного газа или с производством электроэнергии позволяет использовать отходы или побочные продукты этих процессов в качестве сырья для синтеза метанола [17].

Современные процессы синтеза метанола характеризуются высокой эффективностью, использованием новейших катализаторов, оптимизацией

процессных условий и интеграцией с другими процессами. Эти тенденции направлены на повышение производительности, снижение затрат и негативного влияния на окружающую среду.

Процесс синтеза метанола имеет большое значение для химической промышленности так как метанол это один из ключевых продуктов для ряда отраслей. Это обусловлено сочетанием возможности синтеза из различных источников сырья и широкой области применения.

Технология синтеза прошла путь эволюции, связанный с использованием различных катализаторов и аппаратурного оформления. Вместе с тем не все современные производства используют оптимальные технологии и высокоэффективное оборудование, что предопределяет научный интерес к оптимизации данного процесса.

2 Технологическая часть

2.1 Описание технологического процесса

Производство синтетического метанола состоит из четырех основных стадий:

- гидросерочистка природного газа и риформинг
- компримирование синтез-газа
- синтез метанола-сырца
- выделение метанола-ректификата.

Принципиальная технологическая схема производства приведена на рисунке 2.

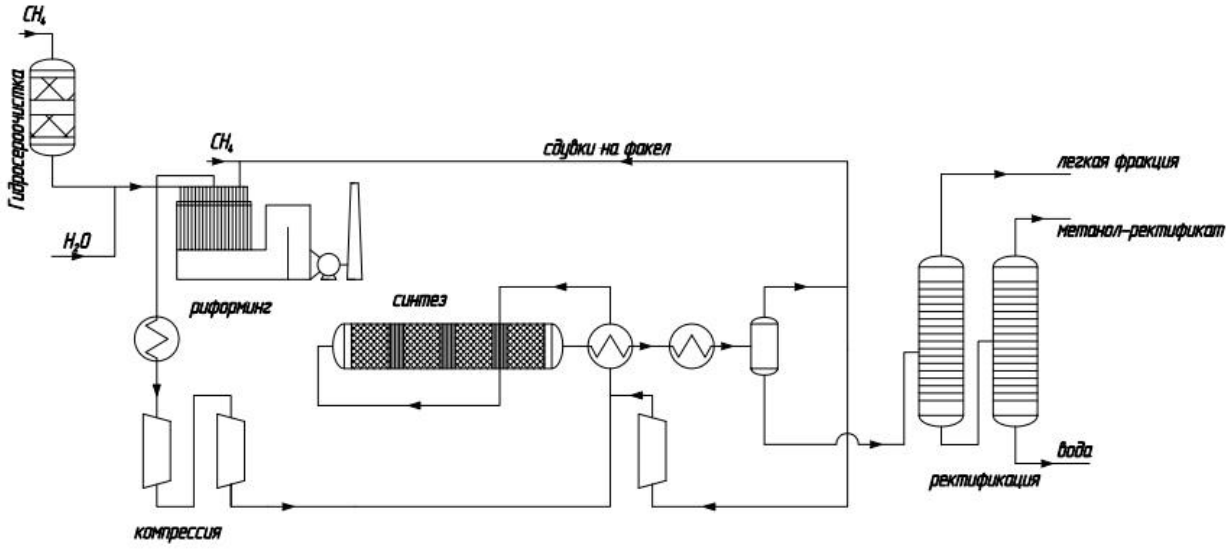

Рисунок 2 – Принципиальная схема производства метанола

Исходным сырьем для производства метанола является природный газ.

Гидросероочистка природного газа производится при температуре не более 420°С и давлении 1,2 – 3,4 МПа гидрированием серосодержащих примесей водородом продувочного газа стадии синтеза метанола в газовой фазе над слоем алюмо-кобальт-молибденового (АКМ) катализатора HSD до

сероводорода, с последующей хемосорбцией сероводорода цинковым поглотителем ГИАП-10 [1].

Синтез-газ производится путем пароуглекислотной каталитической конверсии метана природного газа, при температуре 950 - 1200°С и давлении 1,94 – 2,0 МПа над слоем никельсодержащего катализатора ГИАП-16.

Реактор конверсии метана представляет собой трубчатую печь. Катализатор конверсии загружается в трубы, обогреваемые дымовым газом, образующимся при сжигании топливной смеси на горелках в межтрубном (радиационном) пространстве печи.

Тепло дымового газа печи и синтез-газа стадии конверсии метана утилизируется путем выработки пара и подогрева материальных потоков процесса.

Синтез метанола проводят в горизонтальном реакторе при температуре 210-250°С и давлении 9,66 – 10,24 МПа над слоем медно-цинкового катализатора ICI-51-7. Процесс осуществляется в газовой фазе по циркуляционной схеме с возвратом непрореагировавших компонентов в зону катализа.

Тепло реакционного газа утилизируется путем выработки водяного пара, а также подогрева материальных потоков процесса [2].

Метанол-сырец стадии синтеза последовательно перерабатывается на двух ректификационных колоннах до получения метанола-ректификата.

Выделенный метанол-ректификат направляется на склад метанола, где осуществляется сертификация и хранение партий товарного метанола, а также производится сбор некондиционного метанола-сырца для последующей повторной переработки на стадии ректификации.

Отгрузка товарного метанола со склада производится в железнодорожные цистерны с наливной эстакады.

2.1.1 Гидросероочистка природного газа

Исходным сырьем для производства метанола является природный газ, поступающий из сети предприятия с давлением не более 4,5 МПа (45,0 кгс/см2) и температурой 90-120°С.

Соединения серы, присутствующие в природном газе в форме меркаптанов, сульфидов и сероводорода, являются ядами для катализаторов процессов пароуглекислотной конверсии метана и синтеза метанола.

Процессы гидрирования серосодержащих примесей и поглощение сероводорода проводят в реакторе гидросероочистки V-1702.

Природный газ нагревается в теплообменник Е-1716 и в блоке теплообменной аппаратуры печи риформинга. Далее смешивается с АВС из сети завода или частью продувочных газов [3].

Подогретая смесь поступает в реактор гидросероочистки V-1702 где на полках последовательно по ходу потока расположены рабочие объемы катализатора гидрирования (10 м3) и цинкового поглотителя (20 м3), т.е. процессы объединены в объеме одного аппарата.

2.1.2 Получение синтез-газа

Обессеренное сырье с температурой 380-420°С и давлением 1,2 – 3,4 МПа сначала смешивается с паром среднего давления, предварительно перегретым в БТА печи до температуры 550 - 700°С, затем с диоксидом углерода, поступающим от компрессора CO_2 J-1501.

Смешанное сырье нагревается в БТА конвективной секции печи до 530 - 590°С и поступает в зону катализа (каталитические трубы), где осуществляется конверсия смеси до синтез-газа.

Пароуглекислотная конверсия метана проводится в трубчатой печи, в присутствии никелевого катализатора, при температуре 950 - 1200°С и давлении 1,94 – 2,0 МПа и мольном соотношении пар/углерод (2,6 – 2,8):1.

Зона катализа обогревается дымовыми газами. Горелки пространственно размещены между вертикальными каталитическими

трубами, таким образом, чтобы факельные струи не вызывали эрозии конструктивных элементов печи [4].

Тепло топочного газа утилизируется в блоке теплоиспользующей аппаратуры (БТА), состоящего из змеевиковых элементов, смонтированных в конвективной секции печь.

- подогреватель сырьевой смеси;
- подогреватель пара процесса;
- высокотемпературный (ВТ) подогреватель котловой вода;
- подогреватель пара высокого давления; (ВД)
- подогреватель смеси природного и продувочного газов, перед подачей в реактор гидросероочистки;
- низкотемпературный (НТ) подогреватель котловой воды;
- подогреватель топливной смеси перед подачей на горелки печи;

Тепло реакции используется для получения пара высоого давления в котлах-утилизаторах Е-1715 А/В/С, для обогрева куба колонны в кипятильнике Е-1305 .

Далее конвертированный газ, пройдя подогреватель дем. воды Е-1711, воздушный холодильник JA-1101 и сепаратор V-1102 с температурой 20 - 64°С и давлением 0,6 – 1,72 МПа поступает на всас циркуляционного компрессора J-1101, где он объединяется с рецикловым газом стадии синтеза метанола.

2.1.3 Синтез метанола

«Свежий конвертированный газ от стадии конверсии метана с температурой 20 - 64°С и давлением 0,6 – 1,72 МПа поступает на всас двухступенчатого компрессора синтез-газа J-1101.

Вторая ступень компрессора имеет интегральное конструктивное исполнение, позволяющее объединить (смешать) поток свежего синтез-газа от второй ступени компрессора J-1101 с рецикловым синтез-газом стадии синтеза метанола [13].

После циркуляционной ступени J-1101 смесь синтез-газов с температурой 60 - 80°С и давлением 9,66 – 10,24 МПа поступает на стадию

синтеза метанола в технологическую систему реактора синтеза метанола R-1101.

В результате побочных превращений при синтезе метанола образуются примеси различного строения. Это альдегиды, эфиры, спирты, углеводороды

Выбор параметров проведения промышленного синтеза определяется необходимостью достижения достаточной конверсии сырья, в сочетании с высокой селективностью процесса для обеспечения оптимальной капиталоемкости объекта и низкой себестоимости метанола.

Повышение давления выгодно с точки зрения благоприятного смещения равновесия реакций, но при этом растут энергозатраты на компримирование и капитальные затраты по изготовлению и содержании оборудования высокого давления.

Повышение температуры отрицательно смещает равновесие целевой реакции в связи с ее экзотермичностью, а также вызывает рост скорости побочных реакций, снижая селективность процесса.

Повышение конверсии исходного сырья, в связи с низкой селективностью процесса приводит к росту себестоимости товарного метанола, поэтому в промышленности процесс ведут на уровне 15-20% от равновесной степени конверсии при времени пребывания в зоне катализа 10-40 секунд.

Объемная скорость зависит от давления в системе, активности катализатора и соотношения H_2:CO в циркуляционном газе. В начале кампании, когда активность катализатора высока, объемную скорость и соотношение увеличивают. Увеличение объемных скоростей улучшает отвод тепла от объема катализатора, повышает селективность процесса, увеличивает производительность агрегата, но одновременно и энергозатраты на обеспечение циркуляции» [10].

Повышение соотношения H_2:CO в синтез газе циркуляции от 2 до 4,5 увеличивает производительность агрегата метанола, увеличение соотношения

H_2:CO с 4-5 до 10-12 снижает объемную скорость и производительность реактора.

«Однако, следует отметить и некоторые достоинства работы с высоким соотношением:

– значительное увеличение срока пробега катализатора;

– стабильность технологического режима процесса;

– повышение селективности синтеза и снижение карбонильной коррозии оборудования.

Отдувка части циркуляционного газа после реакционного узла необходима для предотвращения накопления в цикле синтеза инертных по отношению процессу примесей, снижающих эффективное давление основных реагентов, а значит снижающих выход метанола» [13]

Также необходима отдувка избыточного водорода для обеспечения возможности компенсировать прореагировавший CO подпиткой свежим синтез-газом, то есть для обеспечения производительности агрегата метанола.

«В качестве реактора используется горизонтальный цилиндрический четрехполочный аппарат R-1101. Катализатор используется медно-цинковый. Давление поддерживается на уровне 10МПа. Температура от 210° С до 280°С

Соединения хлора, мышьяка, серы, щелочные металлы являются контактными ядами для медноцинкового катализатора синтеза метанола, необратимо снижающими его активность. С этой целью в технологии проводят каталитическую гидросероочистку и используют деминерализванную воду для получения технологического пара стадии риформинга» [6].

Катализатор распределен в реакторе R-1101 на 4-е секции, изотермический режим обеспечивается котлами-утилизаторами Е-1104, 1105, встроенными между секциями с катализатором. Между секциями № 3 и 4 тепло процесса снимается во встроенном теплообменнике газ/газ Е-1103, греющем исходное сырье узла синтеза.

«Технологически блок синтеза метанола представляет собой циркуляционный контур с рециклом непрореагировавших компонентов, отдувкой избытка инертов и водорода на стадию конверсии и отбором продукционного потока на стадию ректификации метанола-сырца.

Газовая смесь, выходящая из реактора, поступает в воздушный конденсатор метанола-сырца А-1201, где метанол-сырец и вода, образовавшиеся в ходе реакции синтеза, конденсируются и охлаждаются. Двухфазная смесь последовательно проходит водяной конденсатор Е-1201 и сепаратор продувок V-1201, где жидкий метанол-сырец отделяется от неконденсируемых газов.

Неконденсируемые газы циркуляции возвращаются на всас циркуляционной ступени компрессора J-1101 с температурой 30 - 50°С и давлением 9,66 – 9,9 МПа. Данная ступень является отдельной ступенью во втором корпусе J-1101.

Часть циркуляционного газа после сепаратора продувок V-1201 сбрасывается в виде продувочного потока с температурой 30 - 50°С и давлением 0,7 - 4,0 МПа на стадии гидросероочистки и конверсии метана» [21].

Метанол-сырец из сепаратора V-1201 по уровню дросселируется в сепаратор метанола-сырца V-1202. Газовая фаза из сепаратора V-1202 направляется с температурой 30 - 50°С и давлением не более 0,3 МПа в систему топливного газа на горелки печи Н-1701, жидкий метанол-сырец по уровню в сепараторе V-1202 выдается в сборник метанола-сырца V-1315 [7].

Далее метанол-сырец с температурой 40 - 60°С перекачивается из сборника V-1315 насосом Р-1307 А/В на питание колонны отгонки легких фракций V-1302.

Для нейтрализации кислот, омыления аминов и карбонилов в питание колонны V-1302 дозируют раствор NaOH.

Предварительно подогретый до температуры 40-60°С в Е-1302 метанол-сырец подается на одну из тарелок питания N 7,11,17 колонны отгонки легких фракций V-1302.

«Тепловой режим колонны V-1302 обеспечивается за счет рекуперации тепла синтез-газа стадии конверсии метана в кипятильнике Е-1306:

В процессе ректификации пары от верхней тарелки колонны, содержащие метанол и легколетучие компоненты поступают в конденсатор воздушного охлаждения А-1302, жидкая фаза стекает из А-1302 в сборник флегмы V-1305, откуда газовая фаза поступает в водяной конденсатор Е-1303.

Жидкая фаза из конденсатора Е-1303 стекает обратно в сборник флегмы V-1305.

Флегма по уровню в сборнике V-1305 с температурой 50-80°С подается насосом Р-1301 А/В на верхнюю тарелку №1 колонны V-1302.

Кубовая жидкость по уровню в колонне V-1302 с температурой 40-120°С подается насосом Р-1302 А/В на тарелки питания №№ 53-61 товарной колонны получения метанола-ректификата V-1304.

Подвод тепла в колонну V-1304 осуществляется через кубовый кипятильник Е-1305 за счет рекуперации тепла газа стадии конверсии метана и через паровой кубовый кипятильник Е-1304, за счет теплоты конденсации пара низкого давления. В результате тепловых и массообменных процессов метанол и небольшое количества легколетучих примесей концентрируются на верхних тарелках колонны. Пары метанола от верхней тарелки V-1304 поступают в воздушный холодильник А-1303, где конденсируются и стекают в сборник флегмы V-1306.

Флегма с температурой 40 - 100°С насосом Р-1303 А/В подается по уровню в V-1306 на верхнюю тарелку колонны V-1304.

Метанол-ректификат отбирается с тарелки №3 и охладившись в водяном холодильнике Е-1307 до температуры не более 40°С выдается на склад метанола.

Кубовая вода откачивается насосами P-1304 A/B, предварительно охлаждаясь в теплообменнике E-1302 до не более 60°C, нагревая питание колонны V-1302, в ХЗК предприятия» [18].

В качестве объекта выбрана стадия синтеза метанола так как ее устройства предопределяет основные технико-экономические показатели производства.

2.2 Анализ применяемой технологии

Применяемая технология описана в патенте [18]. Процесс организован по проточно-циркуляционной схеме, включающей четрыехполочный адиабатический реактор. Каждая полка работает в адиабатическом режиме. Для регулирования температуры процесса между полками установлены теплообменные устройства. Газовый поток, вышедший из реактора, проходит несколько ступеней охлаждения, при этом конденсируются продукты реакции. Несконденсировавшиеся газы сжимаются и смешиваются с потоком свежего газа, поступающего со стадии риформинга.

Данная схема имеет как достоинства, так и недостатки. Можно выделить данные достоинства:

- эффективное использование тепла;
- оптимизация условий реакции;
- использование рециркуляционной схемы;
- гибкость и масштабируемость.

Использование межполочных теплообменников позволяет снять часть выделяющегося тепла и перенаправить его для нагрева входящего сырья. Это способствует энергетической эффективности процесса и снижает затраты на отопление и охлаждение [42].

Четырехполочная структура реактора позволяет оптимизировать условия реакции синтеза метанола в каждом слое, обеспечивая достижение высокой степени преобразования реагентов.

Рециркуляционная схема, при которой свежий газ смешивается с циркуляционным газом, позволяет оптимизировать состав реагентов и повысить эффективность процесса.

Процесс может быть легко масштабирован и адаптирован к различным производственным масштабам, позволяя подстраивать его под требуемые объемы производства метанола [48].

Можно выделить следующие недостатки предлагаемой схемы:

- сложность управления;
- потеря энергии;
- высокие требования к катализаторам;
- опасность перегрева.

Процесс с четырехполочным реактором требует сложного управления и контроля, чтобы обеспечить равномерное распределение тепла и реакционных компонентов внутри реактора.

В процессе адиабатического режима некоторое количество энергии выделяется в виде тепла и не может быть полностью использовано. Это может приводить к потере энергетической эффективности процесса.

Четырехполочный адиабатический реактор требует использования высокоактивных и стабильных катализаторов, что может повлечь дополнительные затраты на их разработку и производство [45].

В случае неконтролируемого перегрева реактора может возникнуть риск повреждения катализатора и снижения производительности процесса.

В целом, процесс синтеза метанола в четырехполочном адиабатическом реакторе со съемом тепла в межполочных теплообменниках и рециркуляционной схемой имеет свои преимущества и недостатки, и выбор данного подхода зависит от конкретных требований производства и условий эксплуатации.

Ряд исследований, посвященных изучению процесса синтеза [31], [32], [33], предполагают замену проточно-циркуляционных схем,

эксплуатирующих адиабатические реактора на проточные с использованием изотермических реакторов.

Внедрение изотермического реактора вместо адиабатического в схему процесса синтеза метанола может иметь следующие достоинства: улучшенная тепловая интеграция, повышенная конверсия реакций синтеза, повышенная селективность, более простая схема охлаждения и повышенная управляемость процесса.

Изотермический реактор позволяет более эффективно управлять тепловым режимом процесса. Он обеспечивает постоянную температуру внутри реактора, что упрощает регулирование теплового баланса и предотвращает нежелательные тепловые градиенты. Это способствует повышению качества продукта и улучшению энергетической эффективности.

Изотермический реактор обеспечивает более стабильные условия реакции, что способствует повышению селективности процесса и снижению образования нежелательных продуктов и побочных реакций.

Таким образом, в изотермическом реакторе требуется меньшее количество теплообменных поверхностей и систем охлаждения по сравнению с адиабатическим реактором. Это может упростить конструкцию реактора и снизить эксплуатационные затраты. Изотермический режим работы позволяет лучше контролировать процесс и предотвращать возможные аварийные ситуации, связанные с перегревом или неконтролируемым изменением температуры.

3 Расчетная часть

3.1 Материальный баланс четырехполочного адиабатического реактора

Проектная производительность существующего производства метанола составляет 450000тонн/год или 56250 кг/ч по готовому продукту. Процесс синтеза проводится в четырехполочном реакторе [20]. Каждая полка работает в адиабатическом режиме. После каждой полки установлено теплообменное оборудование для съема тепла реакции. То есть сырьевые компоненты газовой смеси, контактируя с катализатором превращаются в продукты. Тепло перераспределяется по всем компонентам газового потока, происходит саморазогрев смеси и концентрация метанола достигает равновесной. Далее поток охлаждается и подается на следующий слой. Расчетная схема адиабатического четырехполочного реактора представлена на рисунке 3.

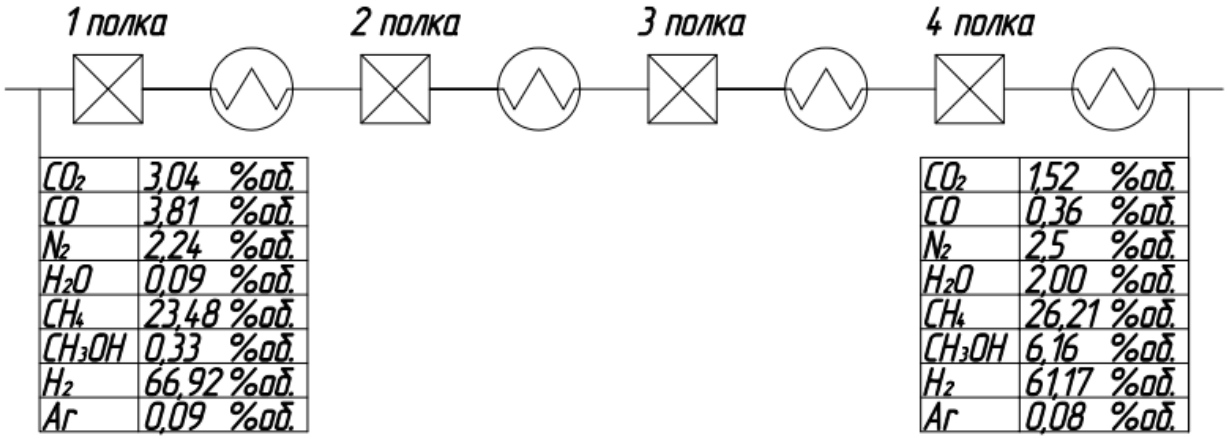

Рисунок 3 – Расчетная схема адиабатического реактора

Анализ литературных данных позволил выявить кинетические уравнения 24-29 характерны для процесса синтеза метанола [12]:

$$\varphi_1 = 1 - \frac{P_{CH_3OH} \cdot P_{H_2O}}{K_{P1} \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2}^3} \quad (24)$$

$$\varphi_2 = 1 - \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{K_{P2} \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2}} \quad (25)$$

$$W_1 = \frac{k_1 \cdot P_{H_2} \cdot P_{CO_2} \cdot \varphi_1}{P_{CO_2} \cdot K_2 \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2O}} \quad (26)$$

$$W_2 = \frac{k_2 \cdot P_{H_2} \cdot P_{CO_2} \cdot \varphi_2}{P_{CO_2} \cdot K_2 \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2O}} \quad (27)$$

$$W_1 = \frac{k_1 \cdot P_{H_2} \cdot \varphi_1}{1 + K_2 \cdot P_{H_2O}} \quad (28)$$

$$W_2 = \frac{k_2 \cdot P_{H_2} \cdot \varphi_2}{1 + K_2 \cdot P_{H_2O}} \quad (29)$$

Одновременно происходит два процесса. Непосредственно синтез метанола из диоксида углерода и связывание воды по механизму равновесия водяного газа. Общее кинетическое уравнения реакции синтеза метанола из диоксида углерода имеет вид 30 [39]:

$$W_1 = \frac{k_1 \cdot P_{H_2} \cdot P_{CO_2} \cdot \varphi_1}{P_{CO_2} + K_2 \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2O} + K_1 \cdot P_{H_2O}} \quad (30)$$

Соответственно, кинетическое уравнение 31 реакции равновесия водяного газа выглядит следующим образом:

$$W_2 = \frac{k_2 \cdot P_{H_2} \cdot P_{CO_2} \cdot \varphi_2}{P_{CO_2} + K_2 \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2O} + K_1 \cdot P_{H_2O}} \quad (31)$$

В оба уравнения введены коэффициенты коррекции φ. Они вычисляются по следующим уравнениям 32-33:

$$\varphi_1 = 1 - \frac{P_{CH_3OH} \cdot P_{H_2O}}{K_{P1} \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2}^3} \quad (32)$$

$$\varphi_2 = 1 - \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{K_{P2} \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2}} \quad (33)$$

Для упрощения вычислений равновесных концентраций из них могут быть исключены малозначащие множители. Может быть исключено выражение $K_1 \cdot P_{H_2O}$ так как его значение на несколько порядков ниже прочих параметров. Также могут быть сокращены множители содержащие парциальное давление диоксида углерода, так как они содержатся и в числителе, и в знаменателе [12].

Уравнения для скоростей образования каждого из веществ, участвующих в реакции (с учетом обеих реакций) будут иметь вид 34-38:

$$W_{CO_2}: -\frac{k_1 \cdot P_{H_2} \cdot \varphi_1}{1+K_2 \cdot P_{H_2O}} + \frac{k_2 \cdot P_{H_2} \cdot \varphi_2}{1+K_2 \cdot P_{H_2O}} \tag{34}$$

$$W_{H_2}: -\frac{3 \cdot k_1 \cdot P_{H_2} \cdot \varphi_1}{1+K_2 \cdot P_{H_2O}} + \frac{k_2 \cdot P_{H_2} \cdot \varphi_2}{1+K_2 \cdot P_{H_2O}} \tag{35}$$

$$W_{CO}: -\frac{k_2 \cdot P_{H_2} \cdot \varphi_2}{1+K_2 \cdot P_{H_2O}} \tag{36}$$

$$W_{H_2O}: -\frac{k_2 \cdot P_{H_2} \cdot \varphi_2}{1+K_2 \cdot P_{H_2O}} + \frac{k_1 \cdot P_{H_2} \cdot \varphi_1}{1+K_2 \cdot P_{H_2O}} \tag{37}$$

$$W_{CH_3OH}: \frac{k_1 \cdot P_{H_2} \cdot \varphi_1}{1+K_2 \cdot P_{H_2O}} \tag{38}$$

Для дальнейших расчетов составим матрицу уравнений 39 и будем рассчитывать концентрации веществ, выходящих из реактора при помощи MathCAD:

$$D(t, C) = \begin{bmatrix} -\frac{k_1 \cdot P_{H_2} \cdot \varphi_1}{1+K_2 \cdot P_{H_2O}} + \frac{k_2 \cdot P_{H_2} \cdot \varphi_2}{1+K_2 \cdot P_{H_2O}} \\ -\frac{3 \cdot k_1 \cdot P_{H_2} \cdot \varphi_1}{1+K_2 \cdot P_{H_2O}} + \frac{k_2 \cdot P_{H_2} \cdot \varphi_2}{1+K_2 \cdot P_{H_2O}} \\ -\frac{k_2 \cdot P_{H_2} \cdot \varphi_2}{1+K_2 \cdot P_{H_2O}} \\ -\frac{k_2 \cdot P_{H_2} \cdot \varphi_2}{1+K_2 \cdot P_{H_2O}} + \frac{k_1 \cdot P_{H_2} \cdot \varphi_1}{1+K_2 \cdot P_{H_2O}} \\ \frac{k_1 \cdot P_{H_2} \cdot \varphi_1}{1+K_2 \cdot P_{H_2O}} \end{bmatrix} \tag{39}$$

Константы скоростей реакций взяты из работы [6].

Были проведены расчеты состава смесей на выходе из реактора с использованием модели. По расчетной схеме, приведенной на рисунке 3. Для сравнения использованы данные по составу газового потока, выходящего из реактора. Данные приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Проверка адекватности расчетной модели процесса синтеза метанола

Наименование вещества	Эксперимент	Модель
	%об.	% об.
H_2	61,2	60,8
CO	0,33	0,31
CO_2	1,48	1,25
CH_3OH	6,15	5,91
H_2O	2,05	1,83
N_2	2,49	2,59
CH_4	26,21	27,22
Ar	0,09	0,09

Анализ газовой смеси между катализаторными полками провести невозможно в условиях действующего производства. Поэтому распределение вклада каждой полки в общую производительность по метанолу оценивалась по температурам газа, выходящего с полки. Температуру газа на выходе из полки можно оценить по образовавшемуся на ней метанолу, вычисленному по предлагаемой модели, используя формулу 40:

$$T = \frac{\Delta G_{\text{метанола}} q_{\text{реакции}}}{G_{\text{смеси}} C_{\text{см}}} \tag{40}$$

По распределению температур в действующем реакторе, с использованием модели было вычислено распределение производительности по полкам реактора. Данные приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Распределение производительности по полкам колонны синтеза

№ полки	Доля образовавшегося метанола, %	Температура на выходе, °С
1	52,9	282
2	23,6	253
3	14,1	241
4	9,4	232

Наиболее эффективно работают первые две полки, контактирующие с богатой смесью синтез-газа, на которых образуется более 75% равновесного метанола. Это подтверждается так же наблюдаемыми на них тепловыми эффектами [9].

Состав газа, поступающего со стадии риформинга на первую ступень сжатия компрессор принят по данным технологического регламента. Он представлен в таблице 3.

Таблица 3 - Состав газа, поступающего с отделения риформинга

Наименование вещества	% мол	Расход, кмоль/ч	% масс	Расход, кг/ч
H_2	69,1	4647,4	12,46	9294,8
CO	17,81	1201,43	45,13	33640,4
CO_2	9,15	615,35	36,32	27075,4
H_2O	0,37	24,12	0,6	434,16
N_2	0,29	20,23	0,8	566,44
CH_4	3,27	219,1	4,66	3505,6
Ar	0,01	0,79	0,03	30,02
Итого	100	6728,42	100	74546,82

Далее газ подвергается сжатию в двухступенчатом компрессорном агрегате с 3 МПа до 10 МПа и смешивается рециркуляционным потоком контура синтеза в приблизительном мольном соотношении 1:4 и направляется в реактор. Состав смешанного потока приведен в таблице 4.

Таблица 4 – Состав газа, поступающего в реактор

Наименование вещества	% мол	Расход, кмоль/ч	% масс	Расход, кг/ч
H_2	66,92	23082,53	16,16	46165,06
CO	3,81	1318,43	12,92	36916,04
CO_2	3,04	1049,32	16,16	46170,08
CH_3OH	0,33	111,3	1,25	3561,6
H_2O	0,09	33,86	0,21	609,48
N_2	2,24	773,41	7,58	21655,48
CH_4	23,48	8099,65	45,36	129594,4
Ar	0,09	27,22	0,36	1034,36
Итого		34495,72	100,00	285706,5

Газ пройдя последовательно четыре катализаторные полки и внутренние теплообменные устройства изменяет свой состав, за счет течения реакций синтеза метанола. На выходе из реактора получаем газовый поток, состава близкому к равновесному при достигнутой температуре. Состав потока приведен в таблице 5. Показатели работы реактора приведены в таблице 6.

Таблица 5 – Состав газа, покидающего реактор

Наименование вещества	% мол	Расход, кмоль/ч	% масс	Расход, кг/ч
H_2	61,17	18902,31	13,23	37804,62
CO	0,36	109,87	1,08	3076,36
CO_2	1,52	471,23	7,25	20734,12
CH_3OH	6,16	1899,68	21,27	60789,76
H_2O	2	619,82	3,9	11156,76
N_2	2,5	771,26	7,56	21595,28
CH_4	26,21	8099,72	45,33	129595,52
Ar	0,08	28,21	0,38	1071,98
Итого:		30902,1		285824,4

Таблица 6 – Показатели эффективности работы реактора синтеза метанола

Показатель	Значение
Производительность по метанолу, кг/ч	57228,16
Производительность по воде, кг/ч	10547,28
Концентрация метанола, % масс	84,44
Объемный расход циркуляционного потока, $м^3/ч$	692119,4

Материальный баланс реактора приведен в таблице 7.

Таблица 7 – Материальный баланс четырехполочного адиабатического реактора синтеза метанола

Наименование вещества	Расход на входе, кг/ч	Расход на выходе, кг/ч
H_2	46165,06	37804,62
CO	36916,04	3076,36
CO_2	46170,08	20734,12
CH_3OH	3561,6	60789,76
H_2O	609,48	11156,76
N_2	21655,48	21595,28
CH_4	129594,4	129595,52
Ar	1034,36	1071,98
Итого	285706,5	285824,4

Невязка материального баланса менее 0,1%, что отвечает точности технических расчетов.

Из данных материального баланса следует что используемый адиабатический четырехполочный реактор работает при низких концентрация сырьевых компонентов, что обуславливает низкую удельную производительность катализатора. Конверсия, в этих условиях, по монооксиду углерода составляет 91,7%, по диоксиду углерода 55%. Также характерной чертой данного способа является наличие значительного объема рециркуляционной смеси, что требует энергетических затрат на перемещение и сжатие. Также при работе с рециркуляционной схемой наблюдается увеличение в рециркулирующем потоке инертных, по отношению к процессу синтеза метанола, компонентов. Наличие инертов должно быть значительным из-за адиабатического режима работы полок. Тепло реакции распределяется

между компонентами смеси и не дает температуре катализатора превысить критическое значение 300°С. Для поддержания стабильной концентрации инертов часть рециркуляционного потока отправляется на сжигание. Сжигание происходит частично в печи отделения риформинга, частично на факеле. Общий расход сжигаемого газа составляет 6892кг/ч, на факел из этого количества поступает 10%. Причем основным компонентом сжигаемых газов является водород, для получения которого затрачиваются значительные сырьевые и энергетические ресурсы, что нерационально с точки зрения энергоресурсосбережения [5].

3.2 Тепловой баланс четырехполочного адиабатического реактора

Рассчитаем тепловой баланс четырехполочного реактора синтеза метанола.

Обобщенный тепловой баланс реактора можно представить в виде уравнения 41:

$$Q_{\text{ф.с}} + Q_{\text{реакции}} = Q_{\text{ф.п}} + Q_{\text{т}} + Q_{\text{пот}} \quad (41)$$

где $Q_{\text{ф.с}}$-физическое тепло сырья на входе в реактор

$Q_{\text{реакции}}$-тепло реакции синтеза метанола

$Q_{\text{ф.п}}$- тепло продуктов реакции на выходе из реактора

$Q_{\text{т}}$-тепло отданное теплоносителям

$Q_{\text{пот}}$-тепловые потери

Данные по теплоемкостям основных компонентов представлены в таблице 9

Таблица 8 – Удельные теплоемкости компонентов газовой смеси в реакторе синтеза метанола при температурах в отдельных зонах реактора

Наименование вещества	Теплоемкость, КДж/(кг·К)			
	220°С	240°С	260°С	280°С
H_2	14,59	14,62	14,65	14,68
CO	1,059	1,066	1,072	1,078
CO_2	0,993	1,014	1,035	1,056
CH_3OH	2,010	2,080	2,160	2,240
H_2O	3,223	3,656	4,221	4,996
N_2	1,056	1,06	1,065	1,069
CH_4	2,888	2,95	3,012	3,074
Ar	0,623	0,639	0,655	0,673

Теплоемкость газовой смеси подчиняется принципу аддитивности и ее можно найти по формуле 42:

$$C_{\text{см}} = \sum_{i=1}^{n} \mathrm{C}_{pi} x_i \tag{42}$$

Найдем среднюю теплоемкость смеси на входе в реактор по формуле 42:

$$C_{\text{см.с}} = 9{,}8\text{кДж/(кг} \cdot \text{К)}$$

Найдем среднюю теплоемкость смеси, выходящей из реактора по формуле 42:

$$C_{\text{см.п}} = 10{,}6\text{кДж/(кг} \cdot \text{К)}$$

Физическое тепло газовой смеси находится по формуле 43:

$$Q_{\text{физическое тепло смеси}} = G_{\text{смеси}} \cdot \mathrm{C}_{\text{ср}} \cdot \mathrm{T} \tag{43}$$

Найдем физическое тепло газового потока, входящего в реактор по формуле 43:

$$Q_{\text{ф.с.}} = 285706{,}5 \cdot 9{,}8 \cdot (220 + 273) = 11224896236\text{кДж/ч}$$

Найдем физическое тепло газового потока, выходящего из реактора по формуле 43:

$$Q_{\text{ф.п.}} = 285824 \cdot 10{,}6 \cdot (230 + 273) = 11536781952\text{кДж/ч}$$

Найдем тепло реакции синтеза метанола исходя из общей производительности реактора по метанолу по формуле 44:

$$Q_{\text{реакции}} = G_{\text{обр.метанола}} \cdot q_{\text{реакции}} \tag{44}$$

Подставим значения в формулу:

$$Q_{\text{реакции}} = 57228 \cdot 29458 = 1685842165\text{кДж/ч}$$

Примем тепло потерь 3% по формуле (45):

$$Q_{\text{пот}} = 0{,}03(Q_{\text{ф.с}} + Q_{\text{реакции}}) \tag{45}$$

Подставим значения в формулу:

$$Q_{\text{пот}} = 0{,}03(11224896236 + 1685842165) = 351160986\text{кДж/ч}$$

Тогда тепло, отданное теплоносителям можно найти по формуле (46):

$$Q_{\text{т}} = Q_{\text{ф.с}} + Q_{\text{реакции}} - Q_{\text{ф.п}} - Q_{\text{пот}} \tag{46}$$

Подставим значения в формулу (46):

$$Q_{т} = 11224896236 + 1685842165 - 11536781952 - 351160986 =$$
$$= 1022795461 кДж/ч$$

Сведем вычисленные значения в таблицу 9.

Таблица 9 - Теплового баланса четырехполочного адиабатического реактора синтеза метанола

Приход		Расход	
Физическое тепло сырья	11224896236	Физическое тепло продуктов	11536781952
Тепло реакции	1685842165	Тепло отданное теплоносителям	1022795461
		Тепловые потери	351160986
Итого	12910738453	Итого	12910735462

Для дальнейшего анализа необходимо вычислить тепло реакции которое используется для получения пара, то есть отданное газовым потоком котлам-утилизаторам после первой и второй полки реактора. Так как тепло отданное в теплообменнике после третьей полки идет на нагрев входящего в реактор газового потока.

Вычисли тепло отдаваемое газовой смесью в теплообменнике после третьей полки, учитывая, что температура газового потока в нем снижается с 240°С до 220°С, теплоемкость примем равной теплоемкости выходящего из реактора потока найдем по формуле (47):

$$Q_{т3} = G_{г} C_{см.п.} \Delta T \quad (47)$$

Подставим значения в формулу (47):

$$Q_{т3} = 285824{,}4 \cdot 10{,}6 \cdot 20 = 204559092 кДж/ч$$

Найдем тепло, пошедшее на парообразование в котлах-утилизаторах по формуле (48):

$$Q_{т1,2} = Q_т - Q_{т3} \quad (48)$$

Подставим значения в формулу (48):

$$Q_{т1,2} = 1022795461 - 204559092 = 818236369 кДж/ч$$

Расход греющего пара, полученного в результате реализации процесса, найдем по формуле (48):

$$G_п = \frac{Q_{т1,2}}{r_{г.п.}} \quad (49)$$

где $r_{г.п.}$-теплота образования водяного пара, кДж/кг.

Подставим значения в формулу (49)

$$G_п = \frac{818236369}{2282} = 366101 кг/ч$$

Эта величина показывает эффективности организации процесса синтеза метанола в энергетическом смысле.

3.3 Материальный баланс каскада изотермических реакторов

Описанные ранее недостатки рециркуляционной схемы можно исключить при использовании иного подхода к организации технологии синтеза и использования изотермического типа реакторов для проведения процесса. Газ, поступающий из отделения риформинга имеет более насыщенный по основным реагентам состав и при использовании его для синтеза непосредственно создаются лучшие условия с точки зрения кинетики реакции. В рециркуляционной схеме этот поток сжимается в компрессоре и смешивается с потоком рециркуляционного газа с обедненным по основным

реагентам составом, что нивелирует преимущество высоких концентраций потока «свежего» газа. Сжатие осуществляется в две ступени с промежуточным охлаждением сжатого потока. На первой стадии газ сжимает с 3 до 5 МПа, на второй с 5 до 10 МПа. Газ при сжатии нагревается это тепло снимается в промежуточном воздушном холодильнике. Газ, выходящий с первой ступени сжатия, имеет параметры, подходящие для осуществления процесса синтеза метанола. Согласно данным [3], медноцинковые катализаторы, используемые в современных реакторах, проявляют активность при давлениях свыше 5 МПа и температурах выше 180°С. Что соответствует параметрам потока. Логичным решением является установка изотермического реактора между двумя ступенями сжатия. Выбор изотермического типа реактора связан с составом газа. Высокая скорость реакции сопровождается большими объемами выделения тепловой энергии. Если ее не отводить непосредственно от слоя катализатора, это приведет к выходу температур за рекомендуемые значения, что вызовет спекание катализатора и резкую и безвозвратную потерю активности. По конструкции изотермический реактор представляет из себя кожухотрубчатый теплообменник. Тепло реакции используется для получения греющего пара среднего давления, путем вскипания в трубном пространстве деминерализованной воды. Таким образом обеспечивается низкий градиент температур в слое катализатора.

С увеличением температуры снижается равновесная концентрация метанола в газовой смеси поэтому процесс выгоднее организовать при минимальной разнице температур между входом и выходом. Изотермический режим позволяет достичь более высоких концентраций метанола на выходе из реактора. Что сократит энергетический затраты на его конденсацию и позволит провести процесс в более компактном оборудовании. Также проведение процесса при низких температурах позволяет снизить выход побочных продуктов и продлить пробег катализатора. Температура сжатого газа выходящего из второй ступени сжатия составляет 220°С. Что также соответствует условиям работы катализатора. Описанный подход позволяет

предложить для организации процесса новую технологию, схема которой приведена на рисунке 4.

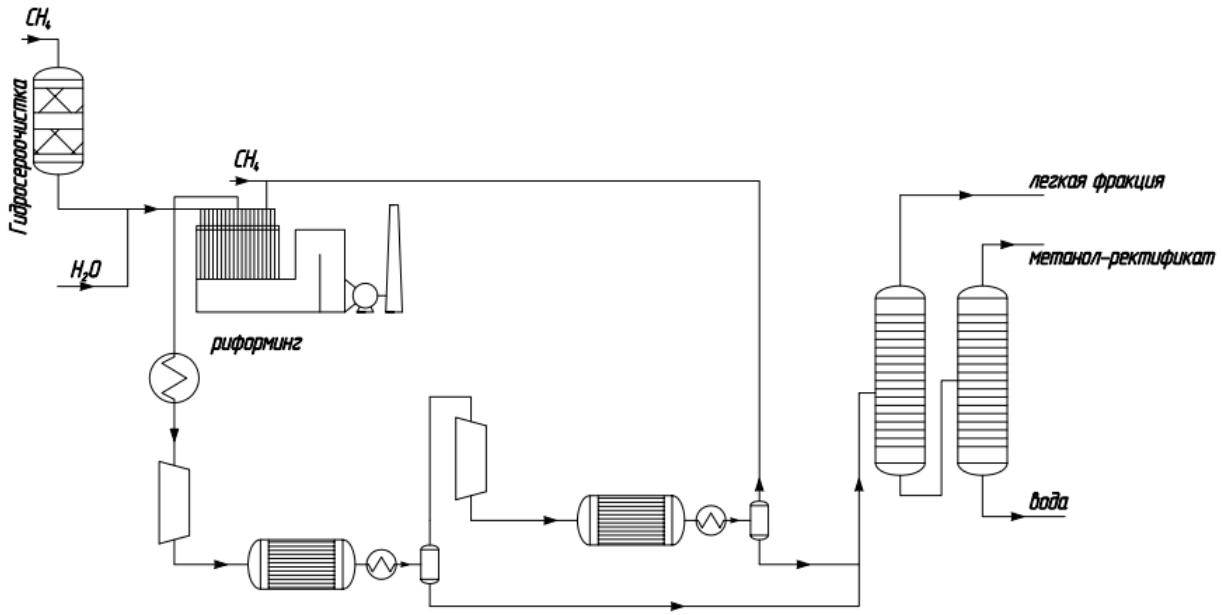

Рисунок 4 - Предлагаемая технологическая схема

Проведем расчеты материального баланса каскада реакторов по принятой методике. Примем разницу температур между вход и выходом реактора 10°С. Рассчитываем состав на выходе при температуре 190°С. Материальный баланс первого реактора каскада приведен в таблице 10.

Таблица 10 – Материальный баланс первого изотермического реактора

Наименование	Вход в реактор		Выход из реактора	
	Состав, %мол	Расход, кг/ч	Состав, %мол	Расход, кг/ч
H_2	69,1	9294,8	48	3736,13
CO	17,81	33640,4	3,77	3885,56
CO_2	9,15	27075,4	11,09	18796,18
CH_3OH	0	0	30,77	39968,65
H_2O	0,37	434,16	5,87	4057,11
N_2	0,29	566,44	0,49	566,44
CH_4	3,27	3505,6	4,726	3505,6
Ar	0,01	30,02	0,66	30,02
Итого	100	74546,82	100	74543,69

Далее поток, выходящий из реактора, охлаждается, метанол-сырец конденсируется и отделяется в сепараторе. Газовая фаза направляется на вторую ступень сжатия. Материальный баланс первого реактора приведен в таблице 11. Суммарный баланс двух реакторов представлен в таблице 12.

Таблица 11 – Материальный баланс второго изотермического реактора

Наименование	Вход в реактор		Выход из реактора	
	Состав, %об	Расход, кг/ч	Состав, %об	Расход, кг/ч
CO_2	16,55	19784	0,8	510
CO	4,95	4900	0,6	310
N_2	0,57	560	1,42	560
H_2O	0,045	128	36,58	9260
CH_4	6,167	3488	15,52	3488
CH_3OH	0,898	1197	44,05	19800
H_2	70,8	3895	0,86	24,3
Ar	0,019	26,8	0,048	26,8
Итого	100	33978,8	100	33978,8

Таблица 12 – Интегральный материальный каскада изотермических реакторов

Наименование компонента	Приход, кг/ч	Расход, кг/ч
CO_2	27085	510
CO	33793	310
N_2	560	560
H_2O	431	11211
CH_4	3488	3488
CH_3OH	0,00	58555
H_2	9312	24,3
Ar	26,8	26,8
Итого	74685	74685

Общая конверсия по сырьевым компонентам составляет:

– для CO=99;

– для CO_2=98,2%;

– для H_2=99,8%.

Поток покидающий каскад реакторов содержит малые количества CO, CO_2 и состоит в основном из метана. Он может быть использован в существующем производстве метанола на стадии риформинга, в качестве топливного или технологического газа.

3.4 Энергетический баланс каскада изотермических реакторов

Изотермические реактора по своей сути представляют кожухотрубчатый теплообменный аппарат. Межтрубное пространство заполнено катализатором, а в трубы направляется вода под давлением порядка 4 МПа. Вода кипит и снимает тепло выделяющееся при реакции. Уравнение материального баланса выглядит следующим образом [36]:

$$Q_{\text{ф.р.}} + Q_{\text{р}-\text{ии}} = Q_{\text{ф.п.}} + Q_{\text{исп.в}} \tag{50}$$

По методике, использованной в подразделе 3.2, найдем тепловые потоки реакторов. Данные тепловых балансов представлены в таблицах 13, 14.

Таблица – 13 Энергетический баланс первого реактора

Приход,		Расход	
Тепло реагентов, МВт	44,43	Тепло продуктов, МВт	42,53
Тепло реакции, МВт	162	Тепло испарения воды, МВт	164
Итого	206,4	Итого	206,53

Таблица – 14 Энергетический баланс второго реактора

Приход,		Расход	
Тепло реагентов, МВт	20,2	Тепло продуктов, МВт	19,3
Тепло реакции, МВт	78	Тепло испарения воды, МВт	79
Итого	98,2	Итого	98,3

Для съема тепла реакции потребуется 42515 кг/ч воды высокого давления.

3.5 Конструктивный расчет изотермических реакторов

3.5.1 Конструктивный расчет первого изотермических реакторов

Объем катализатора требуемого для организации процесса определяется исходя из времени контакта, необходимого для установления равновесного состояния газового потока, движущегося по слою. Для промышленных условий синтеза метанола оптимальное время контакта составляет 0,1с [34].

Рассчитаем среднюю молярную массу смеси по формуле (51):

$$M_{\text{ср}} = \sum_{i=1}^{n} x_i M_i \tag{51}$$

Подставим значения в формулу (51)

$$M_{\text{ср}} = 11{,}3\text{г/моль}$$

Найдем расход смеси при нормальных условиях по формуле (52):

$$V_{\text{н.у.}} = \frac{G}{M_{\text{ср}}} \cdot 22{,}4 \tag{52}$$

Подставим значения в формулу (52)

$$V_{\text{н.у.}} = \frac{74563}{11{,}3} \cdot 22{,}4 = 151325\text{нм}^3/\text{ч}$$

Тогда объемный расход при реальных условиях вычислим по формуле (53):

$$V_{\text{р}} = \frac{V_{\text{н.у.}} \cdot (T+273) \cdot P_0}{P \cdot T_0} \tag{53}$$

Подставим значения в формулу (53):

$$V_{\text{р}} = \frac{151325 \cdot (200 + 273) \cdot 1}{51 \cdot 273} = 6321 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}} \text{или } 1{,}73 \text{м}^3/\text{с}$$

Тогда объем катализатора можно определить по формуле (54):

$$V_{\text{кат}} = \frac{V_{\text{газ}}}{\tau} \tag{54}$$

Подставим значения в формулу (54)

$$V_{\text{кат}} = \frac{1{,}73}{0{,}1} = 17{,}3 \text{м}^3$$

Выберем реактор с параметрами, представленными в таблице 15

Таблица – 15 Параметры первого реактора

Характеристика	Значение
Диаметр, м	2,2
Длина труб, м	14
Количество труб, шт	4000
Диаметр трубки, мм	25
Толщина стенки трубки, мм	2
Материал трубок и корпуса	08Х18Н10Т
Площадь поверхности теплообмена, м^2	4396
Объем трубного пространства, м^3	19,38

Реактор представляет из себя кожухотрубчатый теплообменник, в трубках которого находится катализатор, а в межтрубном пространстве циркулирует кипящая вода под давлением 1 МПа. Пар полученный в результате теплосъема направляется в общий коллектор пара низкого давления. С точки зрения объема трубного пространства данный реактор позволяет провести процесс синтеза с максимальной производительностью.

Требуется определить возможность отвода образующегося в процессе тепла [30].

Определим критерий Рейнольдса по формуле (55):

$$Re = \frac{\omega \cdot d \cdot \rho}{\mu} \tag{55}$$

Подставим значения в формулу (54)

$$Re = \frac{1{,}29 \cdot 12{,}4 \cdot 0{,}021}{0{,}000017} = 19713$$

Находим значение критерия Прандтля по формуле (56):

$$Pr = \frac{c \cdot \mu}{\lambda} \tag{56}$$

Подставим значения в формулу (56):

$$Pr = \frac{20480 \cdot 0{,}000017}{0{,}31} = 1{,}12$$

Коэффициент теплоотдачи от газа к стенке трубы определяется по формуле:

$$a_1 = \frac{\lambda_n^{/}}{d_э}\left(2{,}58 \cdot Re^{\frac{1}{3}} \cdot Pr^{\frac{1}{3}} + 0{,}94 \cdot Re^{0{,}8} \cdot Pr^{0{,}8}\right) \tag{57}$$

Подставим значения в формулу (57):

$$a_1 = \frac{46,5}{1,29} \cdot (2,58 \cdot 19713^{0,33} \cdot 1,12^{0,33} + 0,94 \cdot 19713^{0,8} \cdot 1,12^{0,4})$$
$$= 98311 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К)}$$

Коэффициент теплоотдачи определяется по формуле (58):

$$a_2 = \frac{3,4 \cdot \Pi^{1,8}}{1 - 0,045 \cdot \Pi} \quad (58)$$

где П- давление воды, в кгс/см^2

Подставим значения в формулу (58):

$$a_2 = 3,4 \cdot \frac{20^{1,8}}{(1 - 0,045 \cdot 20)} = 7470 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К)}$$

Коэффициент теплопередачи для теплообменной поверхности реактора найдем по формуле (59):

$$K = \frac{1}{\left(\frac{1}{a_1} + \frac{\delta}{\lambda_{\text{ст}}} + \frac{1}{a_2}\right)} \quad (59)$$

Подставим значения в формулу (59):

$$K = \frac{1}{\left(\frac{1}{98311} + \frac{0,002}{46,5} + \frac{1}{7470}\right)} = 5348 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К)}$$

Средняя разность температур находится по формуле (60):

$$\Delta t_{\text{СР}} = A / \left(2,3 \cdot lg\left((\Delta t_6 + \Delta t_{\text{М}} + A)/(\Delta t_6 + \Delta t_{\text{М}} - A)\right)\right) \quad (60)$$

Параметр А находится по формуле

$$A = (\delta T^2 + \delta t^2)^{0,5} \quad (61)$$

Разности температура на входе и выходе из реактора определяем по формулам 62-63:

$$\delta T = T_1 - T_2 \quad (62)$$

$$\delta t = t_1 - t_2 \quad (63)$$

Подставим значения в формулы (62,63):

$$\delta T = 20 - 10 = 10$$

$$\delta t = 15 - 9 = 6$$

Исходя из схемы движения теплоносителей $\Delta t_6 = 7$, $\Delta t_{\text{М}} = 5$

Подставим значения в формулу (60):

$$\Delta t_{\text{СР}} = \frac{11}{\left(2{,}3 \cdot lg\left(\frac{(7+5+11)}{(7+5-11)}\right)\right)} = 3{,}1$$

Требуемая площадь поверхности реактора определяется по формуле (64):

$$F = \frac{Q}{K\Delta T} \quad (64)$$

Используя данные теплового баланса, найдем значение площади поверхности теплообмена по формуле (64):

$$F = \frac{45000}{5{,}348 \cdot 3{,}1} = 2714 \text{ м}^2$$

Необходимая поверхность меньше принятой, соответственно принятый реактор обеспечит требуемый отвод тепла.

3.5.2 Конструктивный расчет второго реактора

По методике, примененной в предыдущем разделе рассчитаем второй изотермический реактор.

Рассчитаем среднюю молярную массу смеси по формуле (51):

$$M_{\text{ср}} = 10{,}68$$

Найдем расход смеси при нормальных условиях по формуле (52):

$$V_{\text{н.у.}} = \frac{33989}{10{,}7} \cdot 22{,}4 = 71154\text{нм3/ч}$$

Найдем объемный расход при реальных условиях вычислим по формуле (53):

$$V_{\text{р}} = \frac{71154 \cdot (200 + 273) \cdot 1}{101 \cdot 273} = 1926\frac{\text{м}^3}{\text{ч}} \text{или } 0{,}535\text{м}^3/\text{с}$$

Определим объем катализатора подставив значения в формулу (54):

$$V_{\text{кат}} = \frac{0{,}535}{0{,}1} = 5{,}35\text{м}^3$$

Выберем реактор с параметрами, представленными в таблице 16.

Таблица 16 - Параметры первого реактора

Характеристика	Значение
Диаметр, м	1,6
Длина труб, м	14
Количество труб, шт	4000
Диаметр трубки, мм	25
Толщина стенки трубки, мм	2
Материал трубок и корпуса	08Х18Н10Т
Площадь поверхности теплообмена, $м^2$	4396
Объем трубного пространства, $м^3$	19,38

Реактор представляет из себя кожухотрубчатый теплообменник, в трубках которого находится катализатор, а в межтрубном пространстве циркулирует кипящая вода под давлением 1 МПа. Пар полученный в результате теплосъема направляется в общий коллектор пара низкого давления. С точки зрения объема трубного пространства данный реактор позволяет провести процесс синтеза с максимальной производительностью. Требуется определить возможность отвода образующегося в процессе тепла [29].

Определим критерий Рейнольдса Подставим значения в формулу (55):

$$Re = \frac{0{,}635 \cdot 12{,}4 \cdot 0{,}021}{0{,}000017} = 9721$$

Находим значение критерия Прандтля. Подставим значения в формулу (56):

$$Pr = \frac{20480 \cdot 0{,}000017}{0{,}31} = 1{,}12$$

Коэффициент теплоотдачи от газа к стенке трубы. Подставим значения в формулу (57):

$$a_1 = \frac{46{,}5}{0{,}843} \cdot (2{,}58 \cdot 9721^{0{,}33} \cdot 1{,}12^{0{,}33} + 0{,}94 \cdot 9721^{0{,}8} \cdot 1{,}12^{0{,}4})$$
$$= 85527 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К)}$$

Коэффициент теплоотдачи от стенки к воде. Подставим значения в формулу (58):

$$a_2 = 3{,}4 \cdot \frac{20^{1{,}8}}{(1 - 0{,}045 \cdot 20)} = 7470 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К)}$$

Коэффициент теплопередачи для теплообменной поверхности реактора. Подставим значения в формулу (59):

$$K = \frac{1}{\left(\frac{1}{85527} + \frac{0{,}002}{46{,}5} + \frac{1}{7470}\right)} = 5302 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К)}$$

Подставим значения в формулы (62), (63):

$$\delta T = 20 - 10 = 10\text{К}$$
$$\delta t = 16 - 8 = 8\text{К}$$

Исходя из схемы движения теплоносителей $\Delta t_б = 8$, $\Delta t_М = 6$

Подставим значения в формулу (64):

$$\Delta t_{СР} = \frac{11}{\left(2{,}3 \cdot lg\left(\frac{(7 + 5 + 11)}{(7 + 5 - 11)}\right)\right)} = 3{,}1\text{К}$$

Используя данные теплового баланса, найдем значение площади поверхности теплообмена по формуле (65):

$$F = \frac{21944}{5{,}302 \cdot 3{,}1} = 1335 \text{ м}^2$$

Необходимая поверхность меньше принятой, соответственно принятый реактор обеспечит требуемый отвод тепла.

3.6 Анализ преимуществ предлагаемого метода синтеза

Предложенная технологическая схема обладает рядом преимуществ по таким параметрам как выход метанола, удельная производительность катализатора, затраты сырьевых и энергетических ресурсов на организацию процесса, металлоемкость оборудования [40].

Рассмотрим критерий выход продукта. Изотермический режим работы реактора позволяет проводить процесс при низких температурах (180-220°С), в узком диапазоне. Что приводит к большей конверсии сырья и возможности получения насыщенных метанолом смесей. Выход продукта вырастет на 3000 кг/ч. Высокие концентрации метанола в смеси способствуют более полной его конденсации и меньшим затратам на связанное с этим процессом теплообменное оборудование [17].

Удельная производительность катализатора характеризует ресурсоемкость и металлоемкость процесса. Может быть вычислена по формуле 65:

$$G_{\text{к}} = \frac{G_{\text{метанол}}}{V_{\text{к}}} \tag{65}$$

Найдем удельную производительность по формуле (46) для адиабатического четырехполочного реактора:

$$G_{\text{к}} = \frac{57200}{112{,}3} = 509 \text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$$

Найдем удельную производительность по формуле () для каскада изотермических реакторов

$$G_к = \frac{58555}{31} = 1889 кг/(м^3 \cdot ч)$$

Таким образом удельная производительность катализатора в каскаде изотермических реакторов значительно выше. Отсюда следует меньшие расход катализатора на тонну продукции и более компактные габариты оборудования [24].

При работе с рециркуляционной схемой, для обеспечения постоянства состава рецикла сжигается на факеле значительное количество рециркуляционного газа. При реализации процесса в каскаде ищзотермических реакторов отсутствует поток рецикла. Газ, выходящий из сепаратора после отделения метанола, состоит в основном из метана. И замещает часть топливного газа. Таким образом стадия синтеза превращается в безотходную.

Технология синтеза, включающая адиабатический реактор, требует значительных затрат энергии на сжатие и перемещение рециркуляционного потока. При использовании изотермических реакторов рецикла нет, соответственно нет и этих видов энергозатрат [30].

Таким образом, на основании технологических расчетов, однозначно доказаны преимущества проточной схемы организации процесса синтеза метанола в изотермических реакторах по сравнению с проточно-циркуляционной.

Заключение

Производство метанола может быть организовано с использованием различных технологий из широкого спектра сырья. Для достижения наиболее высоких показателей должны быть подобраны оптимальные условия проведения процесса и рабочие параметры оборудования.

В работе показана возможность оптимизации существующей технологии синтеза метанола, путем изменения типа реактора синтеза метанола и схемы организации процесса синтеза. Можно выделить следующие преимущества предлагаемой схемы.

При применении каскада изотермических реакторов возможно получить проектное количество метанола, не применяя рециркуляционную схему. При этом также возможно повысить глубину переработки сырья.

Рост производительности производства в целом составит 1300 кг/ч.

Увеличивается удельная производительность катализатора. Она составляет 1889 кг/(м^3*ч), что превышает удельную производительность катализатора существующего производства в 3,7 раза.

Газ, выходящий из второго реактора, может быть использован с целью энергосбережения в существующем производстве, что повысит степень переработки метана, снизит расходный коэффициент. Он состоит в основном из метана с небольшой примесью азота и прочих компонентов синтез-газа стадии синтеза метанола.

Расчеты показали возможность применения принципиально нового подхода к аппаратурному и технологическому оформлению стадии синтеза метанола. Применение схемы с двумя изотермическими реакторами позволяет более эффективно перерабатывать метан в метанол.

Снижение общих энергозатрат, увеличение производительности реакторного блока, повышение конверсии сырья делают данный способ более предпочтительным по сравнению с существующим.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Арутюнов В.С. Окислительная конверсия метана. В.С. Арутюнов, О.В. Крылов; Успехи химии. 2005. - Т. 74. - № 12. - С. 1111-1137.
2. Бардина И.А. Адсорбционные свойства у-А12Оз, измеренные методом газовой хроматографии. И.А. Бардина, и др.; Журнал физической химии. -2007. Т. 81. - № 3. - С. 563-567.
3. Вытнова Л.А., Розовский А.Я. Кинетика и катализ. 1986. -Т. 27. - № 2. - С. 352-357.
4. Грибанова К.Л., Юрьев Е.М., Попок Е.В. Математическое моделирование процесса синтеза метанола. Всероссийский конкурс научно-исследовательских работ бакалавров в области химии: сборник тезисов докладов. - Уфа, 7-9 ноября 2010. - Уфа: БашГУ, 2010. - с. 26.
5. Гармашев Ю.М. Участие элементов поверхности а -А12Оз в хемосорбции и превращении (СНз). Ю.М. Гармашев, Л.И. Владыко, А.И. Трохимец; Кинетика и катализ. 1986. - Т. 27. - №-6. - С. 13591365.
6. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. А.А. Давыдов. Новосибирск : Наука, 1984. - 246 с.
7. Долгов Б.Н. Катализ в органической химии. Б.Н. Долгов. Л. : Госхимиздат, 1959. — С. 44.
8. Караваев М. М. Технология синтетического метанола. М. М. Караваев, В. Е. Леонов, Е. Г. Попов, Е. Т. Шепелёв. –М.: Химия, 1984. – С. 187–189.
9. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. О.В. Крылов. М. : ИКЦ «Академкнига», 2004. — С. 616.
10. Калечица И.В. Химические вещества из угля : пер. с нем. под ред. И.В. Калечица. М.: Химия, 1980. - 616 с.
11. Караханов Э.А. Синтез-газ как альтернатива нефти. I. Процесс Фишера-Тропша и оксо-синтез. Э.А. Караханов; Соросовский образовательный журнал. 1997. - № 3. - С. 69-74.

12. Караваев М.М. Технология синтетического метанола / М.М. Караваев и др.. — М.: Химия; 1984. 239 с.

13. Каталитические синтезы на основе CO и H2 и на основе метанола : обзорная информация. М.: НИИТЭХИМ, 1981.

14. Коробочкин В.В., Кравцов А.В., Попок Е.В. Повышение эффективности установок синтеза метанола с использованием метода математического моделирования; Фундаментальные исследования. - 2012. -№ 9 (1). - С. 151-156.

15. Кравцов А.В., Попок Е.В., Юрьев Е.М. Математическое моделирование процесса синтеза метанола с помощью квантово-химических методов расчета ; Известия Томского политехнического университета. - 2012. - Т. 320. -№ 3. - С. 73-78.

16. Кравцов А.В., Попок Е.В., Юрьев Е.М. Изучение механизма превращения CO на Zn-Cu-Al-катализаторе с помощью квантово-химических методов расчетов. Известия Томского государственного университета. -2011.- Т. 318.-№ 3.-С. 69-72.

17. Коробочкин В.В., Кравцов А.В., Попок Е.В. Анализ эффектов увеличения производительности установок синтеза метанола с применением метода математического моделирования // Промышленная химия и катализ. - М.: РХТУ им. Менделеева.-2012.-Выпуск 185.-С. 108-114.

18. Махлай В.Н., Афанасьев С.В., Макаров А.В., Семенова В.А. Патент на полезную модель Реактор синтеза метанола №2004129829/22, 12.10.2004.

19. Носкова . А.С. Промышленный катализ в лекциях. под ред. А.С. Носкова. — М. : Калвис, 2009. № 8. - С. 5 Г.

20. Нефедов Б.К. Синтезы органических соединений' на основе, оксидов углерода / Б.К. Нефедов. М.: Наука, 1978. — 223 с.

21. Ола Дж. Метанол и энергетика будущего. Когда закончатся нефть и газ : пер. с англ. Дж. Ола, А. Гепперт, С. Пракаш. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 416 с.

22. Писаренко Е.В., Саркисов П.Д., Гордеев Л.С. Моделирование энерго- и ресурсосберегающего процесса получения метанола из природного газа. Тез. докл. Межд.конф. ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности, Москва, 2006. -С. 49-50.

23. Попова Н.М. Катализаторы селективного окисления и разложения метана и других алканов. Н.М. Попова, К. Досумова. — Алматы : Былым, 2007.-С. 208.

24. Попок Е.В., Юрьев Е.М., Кравцов А.В. Моделирование промышленного реактора низкотемпературного синтеза метанола; Фундаментальные исследования. Химические науки. - 2012. - К° 3 (2). - С. 446-452.

25. Попок Е.В., Грибанова К.А. Изучение поверхностного механизма реакций синтеза метанола на Zn-Cu-Al-катализаторе с помощью квантово-химических методов анализа. Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием, Томск. - Томск: Изд-во ТПУ, 2011 — Т. 2 - С. 65-67.

26. Попок Е.В., Юрьев Е.М. Математическое моделирование процесса синтеза метанола с учетом поверхностного механизма протекания реакций. Перспективы развития фундаментальных наук: Сборник научных трудов VII Международной конференции студентов и молодых ученых - Томск, ТПУ, 20-23 апреля 2010,- Томск: Изд. ТПУ, 2010. - С. 361-363.

27. Попок Е.В., Кравцов А.В., Юрьев Е.М. Математическое моделирование процесса синтеза метанола с учетом поверхностного механизма реакций Ресурсо-эффективные технологии для будущих поколений: Сборник трудов II Международной научно-практической конференции молодых ученых - Томск, ТПУ, 23-25 ноября 2010. - Томск: Изд. ТПУ, 2010 г. - с. 230-231.

28. Попок Е.В., Юрьев Е.М. Математическое моделирование процесса синтеза метанола с учетом поверхностного механизма реакций. Проведение

научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса: материалы Всероссийской научной школы для молодежи - Казань, 19-21 сентября 2010. - Казань: КазГТУ, 2010. - С. 95.

29. Попок Е.В. Определение поверхностного механизма реакций синтеза метанола на Zn-Cu-Al-катализаторе. Современные технологии и результаты геологических исследований в изучении и освоении недр Земли: научные труды лауреатов Всероссийского конкурса научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области наук о Земле в рамках Всероссийского Фестиваля науки. - Томск : Изд-во ТПУ.-2011 — С. 301-304.

30. Попок Е.В., Юрьев Е.М., Кравцов А.В. Определение поверхностного механизма реакций синтеза метанола на Zn-Cu-Al-катализаторе // Проблемы геологии и освоения недр: труды XV Международного симпозиума им. академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 110-летию со дня основания горногеологического образования в Сибири, в 2-х томах, Томск, 4-8 Апреля 2011. — Томск: Изд-во ТПУ, 2011. - Т. 2. - С. 187-189.

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

32. Розовский А.Я. Каталитический: синтез метанола. А.Я. Розовский, Г.И. Лин; Кинетика и катализ. 1999. - Т. 40. - № 6. - С. 854-878.

33. Розовский А.Я. Кинетика каталитических реакций с участием прочно («необратимо») хемосорбированных частиц. А.Я. Розовский ; Кинетика и катализ. 1989.-Т. 30;-№ 3.-С. 533.

34. Розовский А.Я. Основные пути переработки метана и синтез-газа. Состояние и перспективы / А.Я. Розовский; Кинетика и катализ. — 1999. -Т. 40. -№3.- С. 358-371.

35. Розовский А.Я. Механизм и кинетика реакций одноуглеродных молекул на Cu-содержащих катализаторах. А.Я. Розовский; Кинетика и катализ.-2003.-Т. 44.-№ 3.-С. 391-411.

36. Свойства поверхностных соединений в превращении метанола на γ-$A1_20_3$ по данным ИК-спектроскопии in situ. В.А. Матышак и др.; Кинетика и катализ. 2009. - Т. 50. -№ 1. - С. 120-131.

37. Синтез диметилового эфира из синтез-газа, полученного из природного газа. Т. Шикада и др.; Кинетика и катализ. — 1999. — Т. 40. -№ 3. С. 440-446.

38. Синицына О.А. Кинетика дегидратации метанола до диметилового эфира на СВК цеолите. Синицына, В.Н. Чумакова, Н.Ф. Московская.; Кинетика и катализ. 1986.- Т. 27. - № 5; - С. .1160-1165.

39. Тимофеев В.С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза / В.С. Тимофеев, Л.А. Серафимов. — М.: Высш. шк., 2003. 536 с.

40. Чариков Ю.В., Щукин В.П., Чариков А.В. Термодинамические основы совершенствования технологии синтеза метанола. Сборник трудов IV Международного экологического конгресса ELPIT-2013. Изд-во ТГУ, 2013. – Т.6.-334 с.

41. Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа. Р.А. Шелдон ; пер. с англ. под ред. С.М. Локтева. М.: Химия, 1987. -С. 248.

42. Ян Ю.Б. Синтезы на основе оксидов углерода. Ю.Б. Ян, Б.К. Нефедов. М. : Химия, 1987. - 264 с.

43. Cucek, L., Lam, H.L., Klemeš, J.J., Varbanov, P.S., Kravanja, Z., 2010. Synthesis of regional networks for the supply of energy and bioproducts. Clean Technologies and Environmental Policy 12, 635-645.

44. Chen, L., Jiang, Q.Z., Song, Z.Z., Posarac, D., 2011. Optimization of Methanol Yield from a Lurgi Reactor. Chemical Engineering & Technology 34, 817-822.

45. Lommerts, B.J., Graaf, G.H., Beenackers, A., 2000. Mathematical modeling of internal mass transport limitations in methanol synthesis. Chemical Engineering Science 55, 5589-5598.

46. Lu W.-Z. Simulation and experiment study of dimethyl ether synthesis from syngas in a fluidized-bed reactor / W.-Z Lu, L.-H. Teng, W.-D. Xiao // Chemical Engineering Science. 2004. - V. 59. - P. 5455-5464.

47. Manenti, F., Cieri, S., Restelli, M., Lima, N.M.N., Zuniga Linan, L., 2011b. Dynamic Simulation of Lurgitype Reactor for Methanol Synthesis. Chemical Engineering Transactions 24, 379-384.

48. Manenti, F., Cieri, S., Restelli, M., Lima, N.M.N., Zuniga Linan, L., Bozzano, G., 2012. Online Feasibility and Effectiveness of a Spatio-temporal Nonlinear Model Predictive Control. The Case of Methanol Synthesis Reactor. Computer Aided Chemical Engineering 30, 867-871.

49. Proceeding of the 13-th Nordic Symposium on Catalysis, 5-7 October 2008. Guteborg, Sweden, 2008. - C. 137-138.