

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

Институт химии и инженерной экологии

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ
Завкафедрой «РПиР»
М.В. Кравцова
(подпись) (И.О. Фамилия)
«26» января 2017 г.

ЗАДАНИЕ
на выполнение бакалаврской работы

Студент: Королева Мария Николаевна

1. Тема: Оптимизация стадии синтеза метанола М-450 на ООО «ТОМЕТ»
2. Срок сдачи студентом законченной бакалаврской работы: 14.06.2017 г.
3. Исходные данные к бакалаврской работе:
 - 3.1. Методы анализа синтеза метанола городского предприятия.
4. Содержание бакалаврской работы:
 - 4.1. Теоретический обзор проблемы синтеза метанола.
 - 4.2. Анализ методов и технологий производства метанола.
 - 4.3. Разработка технологической схемы для улучшения выхода метанола.
5. Дата выдачи задания «26» января 2017 года.

Руководитель бакалаврской
работы

(подпись)

Ю.В. Чариков

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

(подпись)

М.Н. Королева

(И.О. Фамилия)

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

Институт химии и инженерной экологии

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ

Завкафедрой «РПиР»

М.В. Кравцова

(подпись) (И.О. Фамилия)

«26» января 2017 г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН
бакалаврской работы

Студентки: Королевой Марии Николаевны

по теме: Оптимизация стадии синтеза метанола М-450 на ООО «ТОМЕТ»

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение	14.05.2017	14.05.2017	выполнено	
Теоретический обзор проблемы синтеза метанола	16.05.2017	16.05.2017	выполнено	
Анализ методов и технологий производства метанола	21.05.2017	21.05.2017	выполнено	
Разработка технологической схемы для улучшения выхода метанола	25.05.2017	25.05.2017	выполнено	
Заключение	31.05.2017	31.05.2017	выполнено	

Руководитель бакалаврской работы

(подпись)

Ю.В. Чариков

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

(подпись)

М.Н. Королева

(И.О. Фамилия)

АННОТАЦИЯ

Тема бакалаврской работы: Оптимизация стадии синтеза метанола М-450 на ООО «ТОМЕТ»

Цель работы: повышение энергоэффективности крупнотоннажных агрегатов синтеза метанола.

Основываясь на новых взглядах механизма реакции синтеза метанола, мы предлагаем принципиально новую технологическую схему этого процесса для снижения потребления сырья и потребления энергии.

В данной бакалаврской работе рассматривается возможность установки промежуточного проточного трубчатого реактора, который представляет собой реактор совокупность большого числа трубок, в которых размещен катализатор.

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.

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

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

В первой части проанализирована существующая схема синтеза метанола на примере производства ООО «ТОМЕТ». Во второй части разработано технологическое решение по усовершенствованию стадии синтеза метанола.

Ключевые слова: синтез, метанол, катализаторы, лимитирующая стадия, скорость реакции, каталитический синтез, синтез-газ, газификация, реактор, слой катализатора.

ABSTRACT

The title of the work is «Optimization of the Synthesis Methanol Production Unit M-450 at OOO "TOMET"»

The goal of the bachelor's thesis is to increase energy efficiency of large-tonnage aggregates of methanol synthesis.

Based on new points of view on the mechanism of reaction, we suggest a fundamentally new technological scheme for the synthesis of methanol to reduce raw material consumption and energy consumption.

This thesis considers the possibility of installing an intermediate flow tube reactor which is a reactor, a combination of a large number of tubes in which the catalyst is placed.

This bachelor's thesis consists of an introduction, two chapters, conclusion, the reference list.

The first chapter analyzes the existing scheme for the synthesis of methanol, using OOO "TOMET" as an example. In the second chapter we present a technological solution to improve the methanol synthesis stage.

The implementation of the technology does not require large capital investments and is most prudent for the newly built methanol synthesis units. At the same time, while the synthesis regime under the new scheme is being worked out, inexpensive reconstruction of existing methanol synthesis units is possible at the time of their regular overhaul. The studies are important for research institute staff, students and postgraduate students exploring scientific improvements in methanol synthesis technology.

Key words: synthesis, methanol, catalysts, limiting state, rate of chemical reaction, catalytic synthesis, synthesis gasification, reactor, catalyst bed.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	8
1. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ПРАКТИЧЕСКИХ ОСНОВ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА	9
1.1 Метанол, свойства и применение	9
1.2 Мировое производство метанола. Рынок метанола	11
1.3 Химизм реакции синтеза метанола	16
1.3.1 Условия реакции синтеза метанола.....	22
1.3.1.1 Влияние температуры на скорость синтеза метанола.....	23
1.3.1.2 Влияние давления на скорость синтеза метанола.....	24
1.3.1.3 Влияние объемной скорости на скорость синтеза метанола	25
1.3.1.4 Влияние свойств катализатора на скорость синтеза метанола.....	26
1.4 Описание технологической схемы синтеза метанола	27
1.4.1 Гидросероочистка природного газа	27
1.4.2 Получение синтез – газа	29
1.4.3 Синтез метанола	31
1.5 Аппаратурное оформление производства синтеза метанола	35
1.5.1 Виды реакторов синтеза метанола	37
1.5.1.1 Колонна синтеза метанола насадочного типа	37
1.5.1.2 Колонна синтеза метанола типа «МАТРЕШКА»	38
1.5.1.3 Реактор синтеза метанола с движущимся слоем катализатора.....	40
1.5.1.4 Реактор синтеза метанола с псевдоожиженным слоем катализатора ..	41
2. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПО ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА	43
2.1 Описание способа модернизации технологической схемы синтеза метанола.	43
2.2 Расчет материального баланса изотермического реактора синтеза метанола.	44

2.3 Расчет материального баланса циркуляционного реактора синтеза метанола.	45
2.4 Выбор типа реактора и его основных размеров.....	46
2.5 Выбор катализатора и кинетическая модель процесса синтеза метанола	47
2.6 Выбор условий проведения процесса синтеза метанола.....	50
2.7 Физико-химические характеристики газовой смеси и ее компонентов. ...	50
2.8 Определение границ устойчивого кинетического режима для принятых условий процесса в отдельном зерне и слое катализатора.	50
2.9 Расчет температур и концентраций по длине слоя катализатора.	56
2.10 Определение гидравлического сопротивления слоя катализатора.....	59
2.11 Тепловой баланс реактора. Определение расхода теплоносителя.....	60
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	61
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	63

ВВЕДЕНИЕ

Метанол, обнаруженный в продуктах сухой перегонки дерева, известен уже с XVII века. Продолжительное время основным способом его производства являлся этот процесс. Первый промышленный метанол в 1923 году был получен с использованием синтез – газа, а сам процесс получения синтез – газа был разработан в начале 1920-х годов. Полученный впервые промышленный метанол на протяжении долгого времени служил топливом для нужд в хозяйстве и был одним из первых видов горючего для ДВС. С каждым годом расход метанола возрастает, и если в середине 1920-х годов он составлял более 100тыс. т/год, то на данный момент его расход составляет более 16млн. т/год. Метиловый спирт занимает одно из первых мест среди основных продуктов многотоннажной химии.

На сегодняшний день метанол имеет большой потенциал во многих областях, например, в качестве моторного топлива, источника энергии, сырья для синтеза и др. Поэтому он имеет, и будет иметь долгое время ключевую позицию в химической промышленности. Так как спрос на это вещество растет во всем мире, то необходимо повышать его производительность. Однако при повышении производительности повышаются и энергозатраты. Исходя из этого, была поставлена цель и задачи бакалаврской работы.

Цель: повышение энергоэффективности крупнотоннажных агрегатов синтеза метанола.

Задачи:

1. Рассмотреть основную технологию процесса синтеза метанола.
2. Подобрать аппаратуру и модернизировать технологическую схему производства метанола для повышения энергоэффективности.
3. Рассчитать конструктивные параметры кожухотрубчатого реактора.

1. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ПРАКТИЧЕСКИХ ОСНОВ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

1.1 Метанол, свойства и применение

Метанол CH_3OH - бесцветный спирт, гигроскопичен и полностью смешивается с водой, но намного легче (удельный вес 0,8; плотность 263ккал/кг). Это хороший растворитель, но очень токсичный и чрезвычайно огнеопасный. Метиловый спирт - легко воспламеняющаяся жидкость, которая горит, а иногда взрывается на воздухе (чистый метанол самовоспламеняется при температуре – 464°C , температура равная 8°C является температурой вспышки) [24, 25].

Древесный спирт полностью смешивается с водой и сохраняет воспламеняемость даже при очень высоких концентрациях воды. 75% воды и 25% раствор метанола считается легковоспламеняющейся жидкостью. Молекула метанола содержит единственный углерод и, таким образом, является самым простым спиртом, который может быть получен из нормальных, насыщенных углеводородов, а именно, метана (CH_4), этана (C_2H_6) и пропана (C_3H_8). Спирты, полученные из двух и трех углеродных атомов, представляют собой этанол и пропанол, соответственно. Химические названия спиртов взяты из названий соответствующих углеводородных групп. По мере увеличения числа атомов углерода в спиртовых молекулах увеличивается длина прямой углеродной цепи, молекулярная масса молекулы спирта увеличивается, температура точки замерзания уменьшается, а температура точки кипения возрастает [2].

Спирты структурно подобны воде. Некоторые свойства спиртов, в частности метанола, напоминают свойства воды. Вода и метанол являются полярными молекулами. В таблице 1 перечислены структурные формулы, общепринятые названия и температуры плавления, кипения трех типичных спиртов.

Таблица 1 – Три представителя спиртов

Формула	Название	Температура плавления	Температура кипения
CH_3OH	Метанол	-97°C	65°C
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Этанол	-115°C	78°C
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	2-пропанол (Изопропанол)	-126°C	97°C

Употребление небольшого количества (от одной до двух унций, приблизительно от 30 до 60 миллилитров) этой жидкости может привести к смерти. Меньшие количества вызывают отравление либо необратимую слепоту [8].

Первый промышленный метанол с использованием синтез – газа был получен в 1923 году, а сам процесс получения синтез – газа был разработан в начале 1920-х годов. На протяжении длительного времени метанол служил топливом для нужд в хозяйстве и являлся одним из первых видов горючего для ДВС. И если в середине 1920-х годов мировой расход метанола составлял более 100тыс. т/год, то на данный момент он составляет более 16млн. т/год, и занимает четвертое место среди основных продуктов многотоннажной химии [44, 57].

Область применения метилового спирта все больше и больше расширяется. Во всем мире около 90% используется в химической промышленности, а остальные 10% - для использования энергии. Около 35% полученного метанола используют в качестве сырья для получения формальдегида, а еще 27% используют при получении МТБЭ (метил–трет–бутиловый эфир) и ТАМЕ (трет–амил–метиловый эфир). Он используется в производстве других химикатов и растворителей, уксусной кислоты, одноклеточного белка и оксигенированных соединений. Его можно также обезвоживать над ZSM-5, алюмосиликатным цеолитом, для получения бензина. Метанол имеет большой потенциал во многих областях, например, в

качестве моторного топлива, источника энергии, сырья для синтеза и основы для белка. Поэтому он имеет, и будет иметь долгое время ключевую позицию в химической промышленности [3].

1.2 Мировое производство метанола. Рынок метанола

Мировой рынок метилового спирта, а вслед за ним и российский, в 2015 году пережил серьезное снижение цен. Сейчас ценовой индекс хоть и медленно, но пополз вверх. Это изменение конъюнктуры заставило отечественных производителей по-другому взглянуть на внутренний рынок – спрос на нем есть, а значит, есть смысл наращивать мощности. Тем более что за 2015 г. потребление выросло на 13% [35, 49].

За 2015 год Китай укрепил свою позицию в качестве крупнейшего мирового потребителя и производителя метанола. Спрос на метанол в 2015 г. достиг 45млн. т, а к 2021г. прогнозируется на уровне 80млн. т. При этом общее потребление в странах Азии ожидается в объеме 92млн. т. Импорт в КНР постоянно растет – и это не смотря на сложную ситуацию в мировой экономике. Связано это в том числе и с запуском в Китае нескольких МТО – проектов. В ближайшие два года ожидается дальнейшее увеличение мощностей МТО (как интегрированных, так и не интегрированных) на фоне слабого роста спроса в топливном сегменте.

В Северной Америке спрос на метанол значительно опережает производство – в 2014 году объемы отличались почти в два раза. Особенно уже к 2020г. эти показатели должны сравняться, а в 2021 производство достигнет 9млн. т и превысит потребление [15].

Что касается Европы, то никаких резких скачков показателей не ожидается – потребление будет плавно расти. Инвестиций в новые мощности по производству метанола не прогнозируется.

Вольфганг Зойзер представил прогноз по рынку метанола в странах акватории Атлантического океана на 2016г. Общий спрос ожидается на уровне 27,2млн. т, производственные мощности оцениваются в 46,2 млн.т.

Однако реальное производство составит около 37млн.т. Из этого объема на рынки стран акватории Атлантического океана будет направлено 28млн. т, остальной объем поступит в Китай, Юго-Восточную Азию и другие регионы мира.

По итогам 2015г. производство на российском рынке метанола (рис.1) составило 3,64 млн. т, что всего лишь на 0,7% больше по сравнению с данными за 2014г. – и это несмотря на запуск в августе 2015г. нового предприятия «Аммоний». Средняя загрузка мощностей по стране составила 89%. Крупнейшие российские производители – это «Метафракс» (25,9%), «Сибметахим» (24,3%) и «ТОМЕТ» (20,2%), то есть предприятия, специализирующиеся именно на производстве метанола.

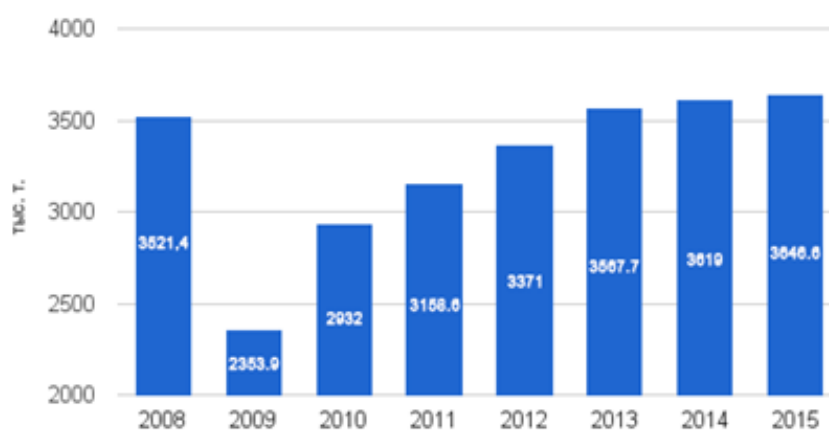


Рисунок 1 – Производство метанола в РФ 2008-2015гг.

Потребности внутреннего рынка полностью обеспечиваются отечественным производством, импорт отсутствует. Доля товарного метанола в прошлом году составила 46%, на внутривозвратное потребление направлено 19%, на экспорт - 35%. Практически весь метанол перевозится по железной дороге, наибольший объем внутренних перевозок – 33% - приходится на расстояние от 600 до 1000км [6].

Потребление метилового спирта в 2015г. составило 2,39млн. т, это на 13% превышает показатель 2014г. На долю 10 крупнейших потребителей приходится до 70% от объема потребления товарного метанола. Основной

индивидуальный потребитель – производитель изопрена и МТБЭ «Нижнекамскнефтехим».

Российская структура потребления метанола (рис.2) существенно отличается от мировой – у нас значительно выше доля продукта, идущего на формальдегид, и отсутствует его потребление в качестве альтернативного топлива. Крупным внутренним потребителем является газодобывающая отрасль, использующая метанол в качестве ингибитора, препятствующего образованию гидратных пробок при добыче и транспортировке газа. В 2015г. использование метанола при добыче и транспортировке газа выросло до 400тыс. т и составило 17% от всего объема потребления в России [6].



Рисунок 2 – Структура потребления метанола в РФ в 2015г.,%

Основным драйвером роста потребления метанола является производство формалина и КФК (рис.3).

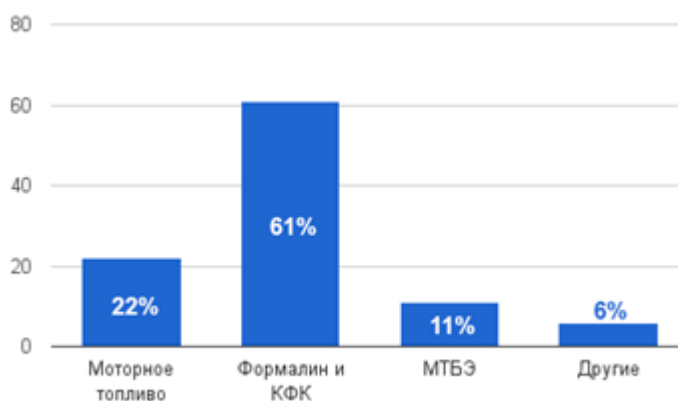


Рисунок 3 – Сегменты, увеличивающие потребление метанола в России

По итогам 2015г. экспорт метанола из России сократился на 16,3% и составил 1,27млн. т. В 2014г. наблюдалось снижение внутрироссийского потребления, в 2015 же спрос вырос, что привело к падению объемов экспорта (рис.4).

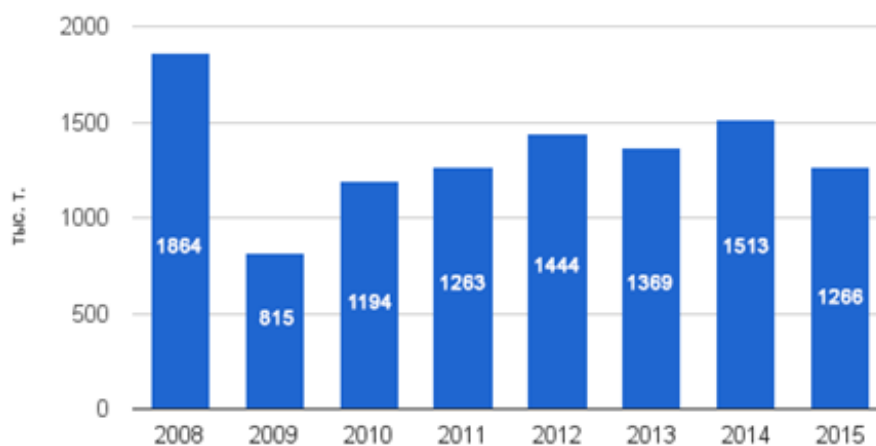


Рисунок 4 – Динамика экспорта метанола в 2008 – 2015 гг.

Основной страной – получателем российского метилового спирта является Финляндия – около половины от общего объема экспорта. Связано это с тем, что Финляндия в данной ситуации выступает в роли транзитного пункта – большая часть полученного продукта отправляется далее в страны ЕС. Относительно новым для России рынком сбыта является Румыния – за четыре года она увеличила потребление российского метанола с 19 до 145тыс. т. По объемам поставок крупнейшим российским экспортером является «Сибметахим»- почти 31% от общего объема. За ним с показателем 26,5% следует «Щекиноазот».

Отечественные компании давно уже рассматривают метанол как серьезный самостоятельный продукт, в который можно вкладываться – это выгодно и перспективно. В частности, «Тимано – Печорская Газовая компания», находящаяся под управлением УК «Инверсия», изучает различные пути монетизации предполагаемого к добыче газа Интинского и Кожимского газоконденсатных месторождений, в том числе прорабатывается вопрос о производстве метанола. Предполагаемые объемы добычи природного газа оцениваются от 1 до 3млрд. м³ в год. На Интинском

месторождении уже заканчивается строительство разведочной скважины №24. Организация малотоннажного производства метанола будет способствовать увеличению маржинальности, в то время как прямая продажа природного газа менее прибыльна. Конкретное решение о производстве метанола будет принято по мере дальнейшего изучения вопроса [10].

Появлению новых метанольных проектов в частности способствует активное развитие инжиниринга в этой области – новые технологии становятся все менее затратными и более продуктивными. Air Liquide является одним из мировых лидеров в создании технологий по получению метанола. Компания предлагает клиентам технологию Lurgi Mega Methanol производительностью 5тыс. т/сутки, а с 2012г. - возможность строительства завода мощностью 10тыс. т/сутки с одной технологической линией.

Сейчас в России заявлено несколько метанольных проектов (рис.5), реализация которых идет с разной степенью успешности.

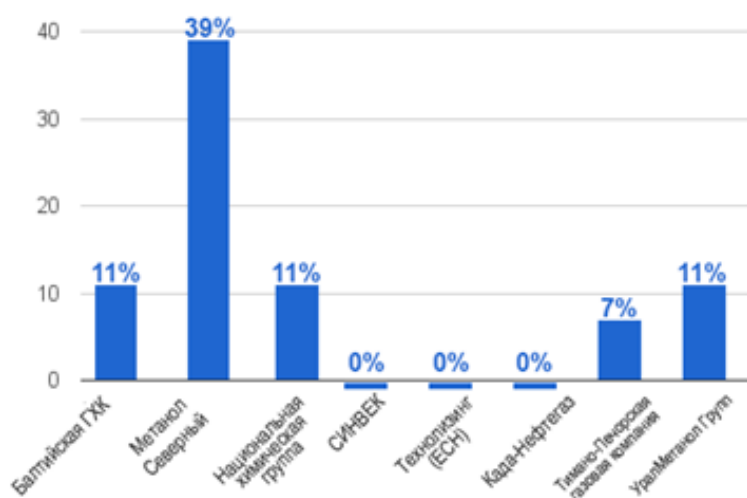


Рисунок 5 – Наиболее реализуемые проекты в РФ

Компания «Химтехнология» (входит в ГК «Алвиго») разрабатывает агрегат метанола М-10 проектной мощностью 10тыс. т метанола-ректификата в год. Установка предназначена для производства метанола из попутного нефтяного газа, в том числе на удаленных месторождениях с ограниченной инфраструктурой. Она изготавливается в виде готовых блочно-модульных

конструкций в габаритах стандартных морских контейнеров, требующих минимальных сборочных работ на площадке строительства [11].

Также на базе своего опыта разработанных агрегатов синтеза метанола с использованием изотермических реакторов компания создала технологию увеличения мощности производства метанола с 2500 до 3070т/сутки метанола-ректификата. Компания имеет разработанные технологии по производству метанола мощностью от 40 до 600тыс. т/год и выше.

Haldor Topsoe разработала и технологию совмещенного производства аммиака и метанола, в нашей стране она уже используется на «Аммонии», а в 2018г. будет запущена на предприятии «Щекиноазот» (ожидаемая мощность – 1350т/сутки аммиака и 415т/сутки метанола).

1.3 Химизм реакции синтеза метанола

Синтез метанола происходит с помощью трех реакций, а именно:

- Гидрирование окиси углерода



$$(\Delta H = -91 \text{ кДж/моль}; \Delta G = -25,34 \text{ кДж/моль})$$

- Гидрирование диоксида углерода



$$(\Delta H = -49,5 \text{ кДж/моль}; \Delta G = 3,30 \text{ кДж/моль})$$

- Реакция конверсии водяного газа



$$(\Delta H = -41,2 \text{ кДж/моль}; \Delta G = -28,60 \text{ кДж/моль})$$

Был проведен ряд исследований кинетики синтеза метанола с использованием катализаторов на основе Си в течение десятилетий, но споры все еще остаются относительно механизма реакции. Одной из основных проблем является роль CO_2 в производстве метанола.

Начальные кинетические исследования синтеза метанола, проведенные Леоновым В.Е. и Натта Г.И., рассматривали только CO и H_2 в качестве основных реагентов и пренебрегали каким-либо вкладом от CO_2 [7]. Позднее,

Klier K. в 1982 году показал, что метанол был в основном образован из CO и H₂, которые адсорбировались на катализаторе, а CO₂ действовали только в качестве промотора, а не в качестве основного реагента. Они также предположили, что скорость образования метанола была максимальной при соотношении CO₂:CO=2:28, которое определялось балансом между стимулирующим эффектом CO₂ и замедляющим эффектом из-за сильной адсорбции CO₂ [19]. В другом исследовании Liu С. провел эксперименты с начальной скоростью в реакторе периодического действия для определения влияния состава сырья на скорость образования метанола, и получил противоречивые результаты. Они показали, что скорость образования метанола увеличивается с увеличением давления CO₂. Годом позже они представили более подробное исследование и предположили, что гидрирование CO₂ является первичной реакцией в производстве метанола при низкой температуре, низкой конверсии и в отсутствие воды. Но при высокой температуре, высокой конверсии и в присутствии воды, метанол был в основном получен путем гидрогенизации CO [28].

Chinchen G.C. сообщил в своем исследовании, что CO₂ является основным реагентом в производстве метанола с использованием ¹⁴C-меченых реагентов [38]. Takagawa M. и Ohsugi M. в 1987 году определили эмпирические уравнения скорости для всех трех реакций синтеза метанола и показали, что скорость образования метанола возрастает с увеличением отношения CO₂/CO в начале реакции, но уменьшается с увеличением отношения и начинает формироваться вода. Они утверждали, что их результаты согласуются как с Klier K. так и с Liu С. [50]. McNeil M.A. в своих экспериментальных исследованиях установил, что 2 мол.% CO₂ в сырье дают оптимальную скорость образования метанола. Они также обнаружили, что вклад CO₂ в образование метанола больше при более низких температурах. В отличие от других исследований, он разработал экспресс-выражение, основанное на механической информации, которая включала эффекты CO₂, как производитель ацетанола, так и ингибитор скорости [32].

Другая группа исследователей под руководством Розовского показали, что прямого пути для гидрирования CO в метанол не существует. Они сообщали в своем раннем исследовании, используя методы маркировки C-14, а в более недавнем исследовании с использованием метода температурной программированной десорбции, что образование метанола происходит посредством гидрогенизации CO₂ [47].

В 1998 году специалист Сан и его коллеги исследовали синтез метанола и реакцию конверсии водяного газа с использованием инфракрасной техники и обнаружили, что гидрирование CO₂ является основным путем в производстве метанола для реакций гидрирования как CO₂, так и CO₂/CO. Установлено, что на этапе определения скорости гидрогенизации видов формиата. Они предположили, что добавление CO снижает энергию активации производственного процесса, а также влияет на путь реакции [68]. В другом исследовании показано, что собственная скорость гидрогенизации CO₂ была в двадцать раз выше, чем гидрогенизация CO и при CO₂>1%, это был основной источник получения метанола. Они сообщили, что скорость образования метанола линейно возрастает с увеличением концентрации CO₂ в отсутствие продуктов [53]. Далее, установив роль CO₂ в производстве метанола, Островский изучил механизм синтеза метанола на катализаторе, содержащем Cu / Zn, в широком диапазоне экспериментальных условий и показал, что основным источником получения метанола является CO₂ [37].

Недавно, Lim H.W. провел комплексное исследование, предполагающее, что CO и CO₂ адсорбируются на различных Cu-катализаторах и в воде для адсорбирования на ZnO-катализаторе. Он обнаружил, что скорость гидрогенизации CO₂ была ниже, чем скорость гидрогенизации CO, которая снижала скорость образования метанола, но поскольку CO₂ уменьшает скорость реакции WGS, она, следовательно, уменьшает образование DME, побочного продукта из метанола. Поэтому было сделано заключение, что скорость производства метанола может быть

косвенно повышена путем нахождения оптимальной концентрации CO_2 . Они утверждают, что это первое исследование, сообщающее о роли CO_2 в синтезе метанола, предполагая кинетический механизм, связанный с реакциями гидрирования CO и CO_2 [64].

В литературе было предложено несколько кинетических моделей, и были оценены кинетические параметры, каждый из которых основывался на различном наборе допущений относительно реакционного пути и условий реакции. Леонов и др. были первыми, кто представил кинетическую модель синтеза метанола на катализаторе $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$. Однако они не учитывали влияние CO_2 [7]. Позднее Klier К. и Villa С.М. предложили модели, которые включали термины CO_2 , но не рассматривали CO_2 в качестве основного реагента [13, 14]. Модель, предложенная Villa С.М., была разработана на основе схемы, согласно которой метанол был получен только из оксида углерода, и был включен термин адсорбции CO_2 , поскольку CO_2 сильно адсорбируется при высоких концентрациях. Takagawa М. и Ohsugi М. вывели эмпирические выражения скорости для трех реакций синтеза метанола в широком диапазоне условий эксперимента [50]. Graaf G.H. получил кинетическую модель, учитывающую как гидрогенизацию CO и CO_2 , так и реакцию конверсии водяного газа. Они получили 48 реакционных схем, предполагая, что различные элементарные шаги ограничивают скорость, а затем выбирают наилучшую возможную кинетическую модель, используя статистическую дискриминацию [61]. Кинетическая модель, полученная Graaf G.H., показана в таблице 2. Skryzpek J. получил свою кинетическую модель на основе реакций (2) и (3), поскольку в своих экспериментах показал, что синтез метанола предпочитает CO_2 , несмотря на то, что CO является источником углерода [34].

Кинетическая модель синтеза метанола была представлена Askgaard Т.С., где кинетические параметры оценивались с помощью газофазной термодинамики и исследований поверхности. Он обнаружил, что рассчитанные ставки при экстраполивании в фактические условия работы

хорошо сопоставляются с измеренными скоростями [4]. Froment G.F. и Bussche K.M.V. провели эксперименты и разработали кинетическую модель стационарного состояния, основанную на подробной схеме реакции, предполагающей, что CO_2 является основным источником углерода в метаноле. В их модели описано влияние температуры, давления и состава газовой фазы на скорость образования метанола даже за пределами их собственных экспериментальных условий [7]. В другом кинетическом исследовании Kubota T. разработал кинетические уравнения для синтеза метанола, предполагающие преобладающую реакцию гидрогенизации CO_2 . Авторы нашли, что их уравнения были достаточно точными, так как значения, полученные из их уравнений, и результаты опытов, проведенных на испытательной установке, хорошо сравнивались [22].

В таблице 2 суммированы различные кинетические модели, предложенные в литературе наряду с условиями экспериментальных реакций.

Таблица 2 – Виды кинетических моделей, предложенных в литературе для синтеза метанола

Условия	Кинетическая модель	Автор, год
493-533К; 40-55атм.	$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = k \left(\frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}}^{0,5}}{P_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0,66}} - \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0,34}}{P_{\text{CO}}^{0,5} P_{\text{H}_2} K_2^*} \right)$	Леонов В.Е., 1973
498-523К; 75атм.	$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = \text{const} \frac{K_{\text{redox}}^3 P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}}^3 P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2 - P_{\text{CH}_3\text{OH}} / K_2^*}{\left[1 + K_{\text{redox}} P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}} \right]^3 F + K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2}^n}$ $+ k' P_{\text{CO}_2} - 1 / K_1^* P_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2}^3$	Klier K., 1982

Продолжение таблицы 2

Условия	Кинетическая модель	Автор, год
N/A	$r_{CH_3OH} = \frac{f_{CO} f_{H_2}^2 - f_{CH_3OH} / K_2^*}{(A + B f_{CO} + C f_{H_2} + G f_{CO_2})^3}$ $r_{RWGS} = \frac{f_{CO_2} f_{H_2} - f_{CO} f_{H_2O} K_3^*}{M^2}$	Villa С.М., 1985
483-518К; 15-50бар	$r_{CH_3OH} = \frac{k_1 K_{CO} c_{CO} c_{H_2}^{3/2} - c_{CH_3OH} / c_{H_2}^{1/2} K_1^{eq}}{1 + K_{CO} c_{CO} + K_{CO_2} c_{CO_2} c_{H_2}^{1/2} + K_{H_2O} / K_{H_2}^{1/2} c_{H_2O}}$ $r_{H_2O} = \frac{k_2 K_{CO_2} c_{CO_2} c_{H_2} - c_{H_2O} c_{CO} / K_2^{eq}}{1 + K_{CO} c_{CO} + K_{CO_2} c_{CO_2} c_{H_2}^{1/2} + K_{H_2O} / K_{H_2}^{1/2} c_{H_2O}}$ $r_{CH_3OH}^* = \frac{k_3 K_{CO_2} c_{CO_2} c_{H_2}^{3/2} - c_{CH_3OH} c_{H_2O} / c_{H_2}^{3/2} K_3^{eq}}{\left(1 + K_{CO} c_{CO} + K_{CO_2} c_{CO_2} c_{H_2}^{1/2} + \left(K_{H_2O} / K_{H_2}^{1/2} \right) c_{H_2O} \right)}$	Graaf G.H., 1988
483-513К; 2,89- 4,38МПа	$r = \frac{k_1' K_{CH} K_{H_2}^2 K_H^2 K_{CO} p_{CO} p_{H_2}^2 - p_{CH_3OH} / K_{eq}}{K_{CH} K_{H_2}^{3/2} K_H^{3/2} K_{CO} p_{CO} p_{H_2}^{3/2} + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{H_2} p_{H_2}}$ $+ \frac{k_1'' K_{H_2} K_H K_{CO_2} K_{CHO_2} \left[p_{CO_2} p_{H_2} - p_{CH_3OH} p_{H_2O} / K_{eq} p_{H_2}^2 \right]}{K_{H_2}^{1/2} K_H^{1/2} K_{CO_2} K_{CHO_2} p_{CO_2} p_{H_2}^{1/2} + K_{CO_2} p_{CO_2}^2 + K_{H_2O} p_{H_2O}^3}$	McNeil M.A., 1989
483-563К; 1-4бар	$r_+ = K_{-11} K_5^{-3/2} K_8^{-1} K_9 K_{10} K_{11} \left(\frac{P_{H_2}}{P_O} \right)^{3/2} \left(\frac{P_{CO_2}}{P_O} \right) \theta^2$ $r_- = K_{-11} K_5^{-3/2} K_8^{-1} K_9 K_{10} K_{11} \frac{1}{K_G} \frac{P_{CH_3OH} P_{H_2O}}{P_{H_2}^{3/2} P_O^{1/2}} \theta^2$	Askgaard T.S., 1995
453-553К; 15-51бар	$r_{MeOH} = \frac{K_{5a}' K_2' K_3 K_4 K_{H_2} p_{CO_2} p_{H_2} \left[1 - (1/K^*) (p_{H_2O} p_{CH_3OH} / p_{H_2}^3 p_{CO_2}) \right]}{1 + K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2} p_{H_2O} / p_{H_2} + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} + K_{H_2O} p_{H_2O}}$ $r_{RWGS} = \frac{K_1' p_{CO_2} \left[1 - K_3^* (p_{H_2O} p_{CO} / p_{CO_2} p_{H_2}) \right]}{1 + K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2} p_{H_2O} / p_{H_2} + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} + K_{H_2O} p_{H_2O}}$	Froment G.F. и Bussche K.M.V, 1996

Продолжение таблицы 2

Условия	Кинетическая модель	Автор, год
473-548К; 4,9МПа	$R_M = \frac{k_M P_{CO_2} P_{H_2} - P_{CH_3OH} P_{H_2O} / [K_M P^2_{H_2}]}{[1 + K_{CO_2} \times P_{CO_2} + K_{H_2O} \times P_{H_2O}]^2}$ $R_R = \frac{k_R P_{CO_2} - P_{CO} P_{H_2O} / K_R P_{H_2}}{1 + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{H_2O} P_{H_2O}}$	Kubota T., 2001
473-513К; 34-41бар	$r_{Me} = A_{Me} e^{\left(-\frac{E_{Me}}{RT}\right)} \frac{C_{CO_2} (C_{H_2} - C_{H_2eq})}{\left(1 + A_W e^{\left(\frac{R_W}{RT}\right)} C_{H_2O}\right)^2}$ $r_{H_2O} = A_{H_2O} e^{\left(-\frac{E_{H_2O}}{RT}\right)} \frac{C_{CO_2} - C_{CO_2eq}}{\left(1 + A_W e^{\left(\frac{R_W}{RT}\right)} C_{H_2O}\right)}$	Šetinc M. и Levec J., 2001
513К; 5,2МПа	$r = \frac{k_3 P_{H_2} \left(1 - \frac{P_m P_{H_2O}}{K_{p(m)} P_{H_2}^3 P_{CO_2}}\right)}{1 + K_{-2} P_{H_2O} + K_{-2} P_{H_2O} / K_1 P_{CO_2}}$	Розовский А.Я. и Lin G.I, 2003
523-553К; 5МПа	$r_A = \frac{k_A K_{CO} K_{H_2}^2 K_{CH_3CO} P_{CO} P_{H_2}^2 - P_{CH_3OH} / K_{PA}}{1 + K_{CO} P_{CO} + 1 + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O}}$ $r_B = \frac{k_B K_{CO_2} K_{H_2}^{0.5} P_{CO_2} P_{H_2} - P_{CO} P_{H_2O} / K_{PB} / P_{H_2}^{0.5}}{1 + K_{CO} P_{CO} + 1 + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O} + 1 + K_{CO_2} P_{CO_2}}$ $r_C = \frac{k_C K_{CO_2} K_{H_2} K_{CH_3CO_2} P_{CO_2} P_{H_2}^3 - P_{CH_3OH} P_{H_2O} / K_{PC} / P}{\left(+ K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O}\right) \left(+ K_{CO_2} P_{CO_2}\right)}$	Lim H.W., 2009

1.3.1 Условия реакции

Основными условиями реакции, которые следует учитывать при синтезе метанола, являются температура, давление и объемная скорость [55].

1.3.1.1 Влияние температуры на скорость синтеза метанола

Синтез метанола обычно проводят при 493-573К [31, 4]. Поскольку реакции гидрогенизации CO и CO₂ являются экзотермическими, следовательно, их темпы повышаются с температурой, но только до определенной температуры. При более высоких температурах скорости начинают уменьшаться, поскольку константа термодинамического равновесия уменьшается с ростом температуры. Поэтому очень высокие температуры не подходят. Об этом сообщил Вилла, что выход метанола увеличивался с температурой, но только до 493К [30]. Аналогично, это было найдено Xin A.N. и соавторами, что максимальная конверсия и выход CO₂ возможны при температуре около 523К. Они так же сообщили, что синтез метанола более чувствителен к температуре реакции, чем реакция конверсии водяного газа. На рисунке 6 показана зависимость конверсии CO₂ и выхода метанола от температуры реакции [58].

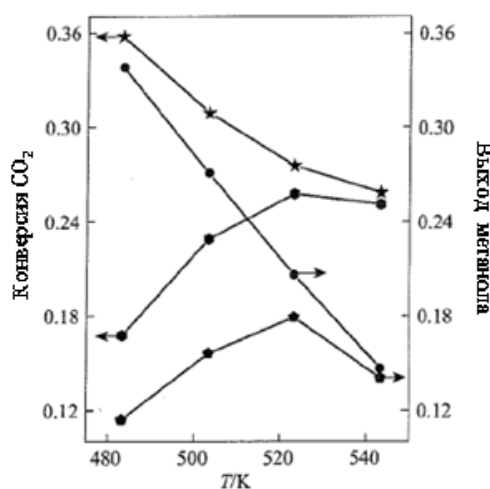


Рисунок 6 – Связь между температурой реакции и конверсией CO₂ и выходом метанола из экспериментальных результатов и термодинамических предсказаний

1.3.1.2 Влияние давления на скорость синтеза метанола

Первоначально производство метанола проводилось при очень высоких давлениях, когда он был впервые запущен в 1920-х годах компанией BASF. Позже ICI понизило давление до 50-100 атм., используя катализатор Cu / ZnO/Al₂O₃ [30]. В 1988 году Graaf G.H. изучал кинетику синтеза метанола CO, CO₂ и H₂ над одним и тем же катализатором. Он же разработал кинетическую модель, работающую при давлениях 15-50атм. Он утверждал, что его кинетическая модель синтеза метанола низкого давления была более точной в иллюстрировании экспериментальных значений по сравнению с ранее предложенными моделями [62]. Об этом сообщалось Deng J., что производство метанола может осуществляться при 20атм. с использованием катализатора Cu / ZnO / Al₂O₃ [30].

Xin A.N. сообщил, что высокое давление было выгодно для гидрогенизации CO₂, как показано на рисунке 7 [58].

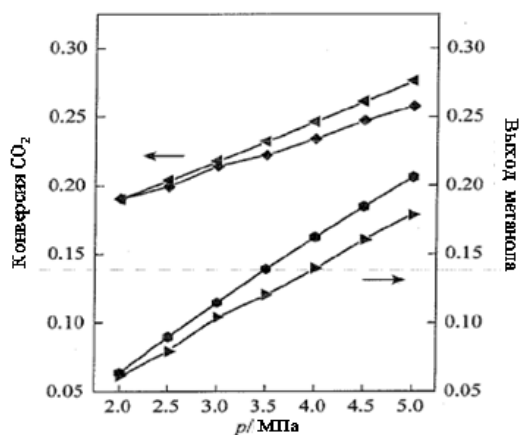


Рисунок 7 – Связь между давлением реакции и конверсией CO₂ и выходом метанола по экспериментальным результатам и термодинамическим прогнозам

Однако очень высокие давления имеют тенденцию увеличивать себестоимость производства и являются небезопасными. Поэтому настоящие усилия направлены на снижение рабочего давления без влияния на выход при разработке новых катализаторов [65].

1.3.1.3 Влияние объемной скорости на скорость синтеза метанола

Объемная скорость может иметь сложные последствия для выхода метанола. Xin J. сообщил, что как конверсия CO_2 , так и выход метанола уменьшились с увеличением объемной скорости при заданном значении концентрации CO_2 . Их результаты показаны на рисунке 8 [58].

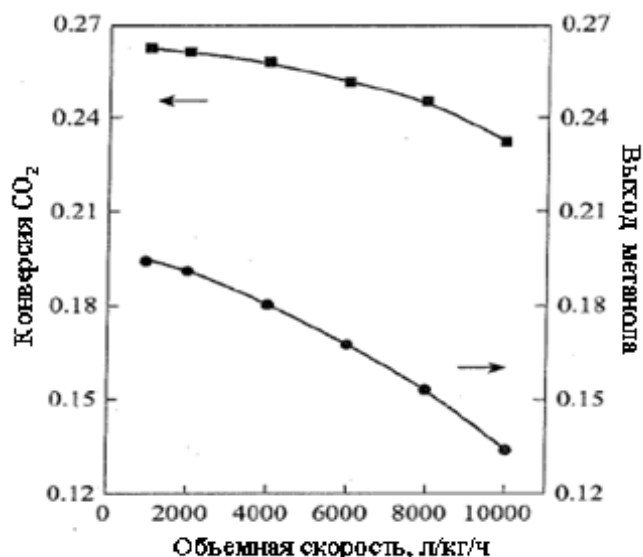


Рисунок 8 – Взаимосвязь между объемной скоростью и конверсией CO_2 и выходом метанола

Однако в другом исследовании, Liu и коллеги обнаружили, что выход метанола увеличивается при низких объемных скоростях, но только до определенного значения концентрации CO_2 , после которого он начинает уменьшаться. Они сообщили, что максимальная скорость образования метанола может быть достигнута с оптимальным значением объемной скорости, как показано на рисунке 9 [52].

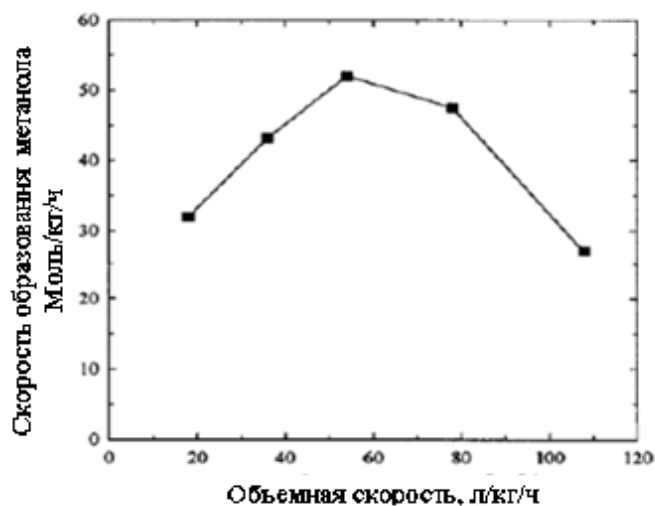


Рисунок 9 – Скорости образования метанола в зависимости от объемной скорости синтеза метанола по сравнению с катализатором Cu/ZnO/Al₂O₃ с синтез - газом, содержащим 10 об.% CO₂. Условия реакции: T=523К, P=3,0МПа, H₂/CO_x = 4

1.3.1.4 Влияние свойств катализатора на скорость синтеза метанола

Cu/ZnO/Al₂O₃ является катализатором, главным образом выбранным для синтеза метанола, благодаря его высокой селективности, стабильности и активности. Медь выступает в качестве основного активного компонента, ZnO действует как носитель, а Al₂O₃ действует как промотор. Другим промотором, используемым в каталитической системе, является хром [64, 33]. Тем не менее, существует много споров и вопросов, касающихся отдельных компонентов катализатора, роли ZnO и идентичности активных центров. Большинство авторов считают, что металлическая медь является активным компонентом катализатора, а роль ZnO заключается в усилении дисперсии частиц меди. Ovesen C.V. пришел к выводу, что Cu является активным каталитическим компонентом в синтезе метанола [60]. Froment G.F. и Bussche K.M.V. также предполагали, что Cu является активным каталитическим центром, а ZnO – структурным промотированием в их детальной разработке кинетической модели образования метанола [14, 20].

Однако другая группа исследователей, возглавляемая Fujita S., продемонстрировала противоречивые результаты. Он показал, используя методы поверхностной науки, что роль ZnO заключается в образовании активных центров в дополнение к диспергированию частиц меди [29]. Островский также сообщил, что синтез метанола происходит на ZnO-компоненте катализатора [9, 17].

Поскольку считается, что гидрогенизация CO и CO₂ происходит на двух разных участках, предлагается разрешить сомнения относительно идентичности активных центров [64, 18]. Предпринимаются также усилия по разработке новых катализаторов, которые могут эффективно работать при более низких температурах, более низких давлениях и проявлять водостойкость, поскольку вода действует как ингибитор для катализатора [12].

Большой объем литературы вносит свой вклад в изучение кинетики реакции синтеза метанола из-за ее важности в промышленности. Тем не менее, ряд споров до сих пор остается нерешенным в отношении механизма реакции, в частности. Хотя CO₂ считается основным источником углерода в метаноле, его роль и ее влияние на скорость производства метанола еще не описаны четко. Таким образом, моделирование кинетики реакции может оказаться полезным для понимания всего процесса. Ряд кинетических моделей был предложен в литературе, и по-прежнему существует возможность разрабатывать более новые и более эффективные модели, которые могли бы помочь улучшить процесс и повысить выход метанола [26].

1.4 Описание технологической схемы синтеза метанола

1.4.1 Гидросероочистка природного газа

Природный газ с давлением, не превышающим 4,5 МПа (45,0 кг·с/см²) и температурой равной 90-120°C поступает из сети предприятия. Он является исходным сырьем для производства метанола.

Соединения серы в форме меркаптанов, сульфидов и сероводорода, присутствующие в природном газе оказывают ядовитое воздействие на катализаторы процессов пароуглекислотной конверсии метана и синтеза метанола. В очищенном природном газе допустимое содержание сернистых соединений должно быть не более $0,2 \cdot 10^{-6}$ (вес.) в пересчете на серу, что достигается путем каталитического гидрирования сернистых соединений до сероводорода на алюмо-кобальт-молибденовом катализаторе HSD с последующей хемосорбцией сероводорода в объеме цинкового поглотителя.

Процессы гидрирования серосодержащих примесей и поглощения сероводорода происходят в реакторе гидросероочистки V-1702.

После парового подогревателя E-1716 природный газ смешивается с водородосодержащим продувочным газом стадии синтеза метанола или азотоводородной смесью (ABC) из сети предприятия для создания концентрации H_2 в смеси перед V-1702 $4,2 \div 11$ % (об.).

Затем дымовыми газами смесь подогревается в блоке теплоиспользующей аппаратуры (БТА), расположенном в конвективной секции печи.

Смесь с давлением $1,2 - 3,4$ МПа ($12,0 \div 34,0$ кг · с / см²) подогретая до температуры $380 - 420$ °С 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.

Реакция взаимодействия H_2S с цинковым поглотителем происходит необратимо.

Исходное сырье с температурой $380 - 420$ °С и давлением $1,2 - 3,4$ МПа ($12,0 \div 34,0$ кг · с / см²), выходящее из реактора V-1702 имеет остаточное содержание сернистых соединений не более $0,2 \cdot 10^{-6}$ (вес.) в пересчете на чистую серу, которое далее поступает на стадию конверсии метана.

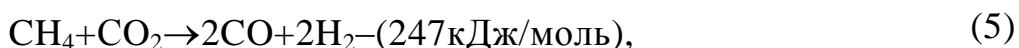
1.4.2 Получение синтез – газа

Сырье без серы температурой 380-420°C и давлением 1,2–3,4МПа ($12,0 \div 34,0 \text{ кг} \cdot \text{с}/\text{см}^2$) сначала смешивается с паром среднего давления, предварительно перегретым в БТА печи до температуры 550–700°C, затем с диоксидом углерода, поступающим от компрессора CO_2 J-1501.

В БТА конвективной секции печи нагревается смешанное сырье до 530–590°C и поступает в зону катализа (каталитические трубы), где происходит конверсия смеси до синтез-газа. Пароуглекислотная конверсия метана проводится в трубчатой печи, в присутствии никелевого катализатора, при температуре 950–1200°C и давлении 1,94–2,0МПа ($19,4 \div 20,0 \text{ кг} \cdot \text{с}/\text{см}^2$) 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.

В процессе конверсии метан окисляется водяным паром и диоксидом углерода по следующим реакциям:



Положением равновесия независимых реакций (4) и (6) определяется состав конвертированного газа.

Реакцию (5) можно считать производной реакций (4), (6).

При повышении температуры, понижении давления и увеличении избытка водяного пара степень конверсии метана возрастает.

Замена части водяного пара на диоксид углерода не изменяет степени конверсии метана по сравнению с чисто паровой конверсией, а

лишь влияет на мольное соотношение $\text{CO}:\text{H}_2$ в синтез – газе, которое в случае синтеза метанола, должно быть (0,24–0,3):1.

С целью повышения эксергетического К.П.Д. технологического блока, тепло, конвертированного и топочного газа рекуперировать.

Тепло топочного газа утилизируется в блоке теплоиспользующей аппаратуры (БТА), состоящего из змеевиковых элементов, смонтированных в конвективной секции печи. Дымовые газы после БТА дымососом F-1701 с температурой 150–250°C выбрасывается на дымовую трубу H-1704.

Конвертированный газ сначала поступает в котлы-утилизаторы E-1715 А/В/С, где он охлаждается до 300-350°C, вырабатывая пар высокого давления (ВД).

Из паровых котлов E-1715 А/В/С синтез-газ с температурой 300–350°C поступает в трубное пространство подогревателя питательной воды E-1710, где он охлаждается до 160-320°C.

Затем синтез-газ с температурой 160-320°C поступает в трубное пространство кубового кипяtilьника колонны получения метанола-ректификата E-1305, где он охлаждается до температуры 120–176°C и далее подается в межтрубное пространство кубового кипяtilьника колонны отгонки легких фракций E-1306, где охлаждается до температуры 100-150°C.

Конденсат процесса отделяется от синтез-газа в сепараторах V-1308, V-1102, V-1103.

Далее конвертированный газ, пройдя подогреватель деминерализованной воды E-1711, воздушный холодильник JA-1101 и сепаратор V-1102 с температурой 20–64°C и давлением 0,6 – 1,72МПа (6–1,72кг · с /см²) поступает на всас циркуляционного компрессора J-1101, где он объединяется с рецикловым газом стадии синтеза метанола.

1.4.3 Синтез метанола

Свежий конвертированный газ от стадии конверсии метана с температурой 20–64°C и давлением 0,6–1,72МПа (6–17,2кг·с/см²) 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.

После циркуляционной ступени J-1101 смесь синтез–газов с температурой 60–80°C и давлением 9,66–10,24МПа (96,6–102,4кг·с/см²) поступает на стадию синтеза метанола в технологическую систему реактора синтеза метанола R-1101.

Синтез метанола происходит в горизонтальном реакторе R-1101 при температуре 210–240°C и давлении 0,6–10,3МПа (6,0–103кг·с/см²) на медно-цинковом катализаторе (ICI 51-7).

Катализатор распределен в реакторе R-1101 на 4-е секции, изотермический режим обеспечивается котлами-утилизаторами E-1104, 1105, встроенными между секциями с катализатором.

Между секциями № 3 и 4 тепло процесса снимается во встроенном теплообменнике газ/газ E-1103, греющем исходное сырье узла синтеза.

Наиболее выгодный энерготехнологический режим блока синтеза метанола с точки зрения эксергетического К.П.Д. обеспечивается рекуперацией основного тепла реакции в котлах-утилизаторах E-1104, 1105, встроенных в реактор синтеза R-1101, а лишь необходимое тепло используется для подогрева исходного синтез – газа перед входом в реакционный узел в теплообменниках E-1103, E-1101.

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

Подпитка цикла осуществляется «свежим» синтез – газом стадии конверсии метана. Реакционные газы из реактора синтеза метанола, поступают в теплообменник E-1101, где они охлаждается до 120-240°C газом рецикла.

Далее смесь передается в воздушный конденсатор метанола-сырца A-1201, где метанол-сырец и вода, образовавшиеся в ходе реакции синтеза, конденсируются и охлаждаются. Двухфазная смесь последовательно проходит водяной конденсатор E-1201 и сепаратор продувок V-1201, где жидкий метанол-сырец отделяется от неконденсируемых газов.

Неконденсируемые газы "циркуляции" возвращаются на циркуляционные ступени компрессора J-1101 с температурой 30–50°C и давлением 9,66–9,9МПа (99,6-99,0кг · с/см²). Данная ступень является отдельной ступенью во втором корпусе J-1101 (с общим приводом от паровой турбины компрессора JT-1101).

Часть циркуляционного газа после сепаратора продувок V-1201 сбрасывается в виде продувочного потока с температурой 30–50°C и давлением 0,7-4,0МПа (7,0–40,0кг · с/см²) на стадии гидросероочистки и конверсии метана. На стадии гидросероочистки продувочный газ используется для создания водородосодержащей смеси перед реактором V -1702.

На стадии конверсии метана продувочный газ используется в качестве топлива печи и как рабочее тело (активный поток) на эжекторе EJ-1702. Пассивным потоком эжектора являются горючие газы из коллектора легких фракций, в который поступают газовые отдувки сепаратора V-1309 колонны отгонки легких фракций V-1302 и сборника метанола-сырца V-1315.

После эжектора EJ-1702 смесь горючих газов подается в коллектор топливного газа и далее на горелки печи H-1701.

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°C и давлением не более 0,3МПа ($3,0\text{кг} \cdot \text{с} / \text{см}^2$) 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.

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

С целью увеличения относительной летучести легкокипящих примесей по отношению к метанолу в питании колонны V-1302 создается содержание воды не менее 20% (вес.). Для этого часть потока кубовой воды ректификационной колонны V-1304 или деминерализованную воду подают в сепаратор метанола-сырца V-1202.

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

Предварительно подогретый до температуры 40–60°C в E-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 E-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 E-1303. Жидкая фаза из конденсатора E-1303 стекает обратно в сборник флегмы V-1305. Газовая фаза из водяного конденсатора E-1303, состоящая из легколетучих компонентов, проходит сепаратор V-1309 и сбрасывается с температурой 30–50°C и давлением

0,025–0,05МПа (0,25–0,5кг·с/см²) в коллектор легких фракций на стадию конверсии метана. Флегма по уровню в сборнике V-1305 с температурой 50–80°С подается насосом P-1301 на верхнюю тарелку №1 колонны V-1302. Кубовая жидкость по уровню в колонне V-1302 с температурой 40–120°С подается насосом P-1302 на тарелки питания № 53-61 товарной колонны получения метанола-ректификата V-1304.

Подвод тепла в колонну V-1304 осуществляется через кубовый кипятильник E-1305 за счет рекуперации тепла газа стадии конверсии метана и через паровой кубовый кипятильник E-1304, за счет теплоты конденсации пара НД: В результате тепловых и массообменных процессов метанол и небольшое количество 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 P-1303 подается по уровню в V-1306 на верхнюю тарелку колонны V-1304.

Легколетучие примеси из сборника V-1306 периодически, по мере накопления, сдуваются на факел.

Метанол-ректификат отбирается с тарелки №3 и, охладившись в водяном холодильнике E-1307 до температуры не более 40°С, выдается на склад метанола. Кубовая вода откачивается насосами P-1304, предварительно охлаждаясь в теплообменнике E-1302 не более 60°С, нагревая питание колонны V-1302, в ХЗК предприятия. Предусмотрен рецикл части данного потока обратно в сепаратор метанола-сырца V-1202, для поддержания содержание воды в питании колонны отгонки легких фракций не менее 20% (вес.) и абсорбции метанола из газовой фазы сепаратора V-1202.

1.5 Аппаратурное оформление производства синтеза метанола

Современные производства синтеза метанола используют отделения синтеза с рециклом. Благодаря чему степень превращения оксидов углерода в метанол достигает 80–90%. Состав газа, имеющий контакт с катализатором, далек от оптимального. Таким образом, производительность на единицу катализатора в установках, использующихся при давлении от 5 до 8 МПа, составляет 0,2–0,4 т/(м³·ч). Что является наименьшей производительностью. Из этого делается вывод, что есть существенный резерв производительности для используемых катализаторов, то есть при использовании эксплуатирующихся в современное время катализаторов количество метанола, вероятно, будет иметь значительное увеличение [57, 63].

Выделение продуктов реакции в цикле, которое проходит по проточно-циркуляционной схеме должно достигать наибольшей степени переработки сырья, которая только возможна. Не переработанное сырье называют потоком газовой смеси, выходящим из системы, которое так же имеет название «отдув». Работа установки и степень переработки сырья зависит от состава газовой смеси в отдуве. Чем он "хуже", тем работа установки становится лучше и повышается степень переработки сырья. Не смотря на то, что отдуваемый и циркулирующий (составляющий основу смеси) газы, поступающие на катализатор, одинаковы по составу, все-таки требования для осуществления высокопроизводительного синтеза метанола диаметрально противоположны: чем "отдув" будет лучше, а значит и состав циркулирующей газовой смеси, то производительность катализатора будет повышаться. Так же циркуляционная схема способствует высокой степени переработки сырья, что также является немало важным для эффективной технологической схемы [1].

Еще одним из недостатков циркуляционной схемы синтеза метанола является то, что состав синтез-газ должен совпадать стехиометрическому составу. Так же к недостаткам циркуляционной схемы относят значительный расход циркуляционного газа, который превышает расход

свежего синтез – газа в 7–15раз. При том, если коэффициент циркуляции будет высоким, то потерь оксидов углерода и водорода с продувочными газами станет меньше, но экономические затраты, которые связаны с повышением расхода циркуляционного газа будут выше [41 - 43]. Размеры аппаратов, которые используются внутри цикла, будут увеличиваться, так же как и мощность циркуляционного компрессора, а, следовательно, энергозатраты и т.д. К тому же, циркуляционная схема не способствует полной переработке компонентов первичного синтез – газа в метанол.

Так же используется безциркуляционная схема для синтеза метанола, которая позволяет значительно уменьшить энергозатраты [5, 45]. При производстве метанола высокой чистоты осуществляется 85%-ная конверсия синтез–газа. Не прореагировавший синтез-газ используют в качестве газового топлива для энергетических машин [56]. В этой схеме происходит конвертирование синтез – газа в метанол с высокой степенью превращения при этом получаемый продукт обладает высоким качеством. Общая конверсия синтез – газа в реакторном узле, который состоит из последовательно соединенных каталитических реакторов, составляет 75-88%. Она зависит от состава исходного синтез – газа, а так же условий проведения реакций синтеза метанола в каталитических реакторах. Тепло, которое выделилось в процессе реакций, отводится кипящей в рубашке реактора водой. Образовавшийся при этом пар имеет давление 1,5-4,0МПа и может после соответствующего облагораживания использоваться как энергоноситель паровых турбин. Результаты моделирования проверены на стендовой установке синтеза метанола, производительностью по целевому продукту 120л метанола/сутки [36, 39].

Метанол-сырец, получаемый по данной технологии, имеет высокую чистоту и за счет этого для многих производств он может быть либо товарным продуктом, например для газовой промышленности, либо исходным сырьем для получения диметилового эфира, этилена, пропилена, моторных топлив. Для того что бы получить высокоочищенный метанол

идет значительное сокращение количества и объема промышленных ректификационных колонн [40]. Это способствует снижению металлоёмкости производства и уменьшению энергозатрат. К тому же, так как процесс происходит по безциркуляционной по сырью схеме, то нет необходимости, использовать энергозатратный рецикл. Из этого следует, что при применении безциркуляционной схемы повышается рентабельность метанольных производств и увеличивается длительность эксплуатации промышленных катализаторов. Это связано с тем, что процесс получения метанола проводится при мягких режимах синтеза метанола [56, 59].

Основным аппаратом в синтезе метанола служит реактор. Реакционный узел при синтезе метанола выполняют по-разному, что зависит от способа отвода тепла и проведения реакции [39–41].

Наиболее распространены тепловые режимы реакторов, приближающиеся к адиабатическому (с несколькими слоями катализатора, в которых съём тепла и регулирование температуры обеспечивается подачей холодного газа между слоями катализатора). Существуют также трубчатые реакторы. В них режим близок к изотермическому (в которых катализатор размещен в трубах, через которые проходит реакционная масса, охлаждаемая водным конденсатом, кипящим в межтрубном пространстве) [44, 46].

1.5.1 Виды реакторов синтеза метанола

1.5.1.1 Колонна синтеза метанола насадочного типа

Колонна синтеза метанола насадочного типа представлена на рисунке 10. Синтез-газ подогревается в рекуперативном циркуляционном теплообменнике до температуры 150–170°C. Выходящий из колонны синтез-газом поступает во встроенный пластинчатый теплообменник четвертого слоя катализатора, где нагревается до температуры 215°C. Далее газ разделяется на два потока. Наименьший поток смешивается с метанолом и поступает на вход первого слоя. Большой поток направляется в холодильник, где остужается до температуры 150–170°C и поступает во встроенные

пластинчатые теплообменники первого, второго и третьего слоев катализатора. Газ на выходе первого слоя с концентрацией около 10% (об.) смешивается с газом, поступающим из встроенного теплообменника первого слоя. Газ, поступающий на вход второго слоя, будет иметь концентрацию метанола – 5% (об.) и температуру 230°C. Газ, выходящий из второго и третьего слоев катализатора, смешивается с газом, выходящим из встроенных пластинчатых теплообменников соответственно второго и третьего слоев, за счет чего поддерживается необходимая концентрация метанола и температура синтез – газа последующих слоев. Таким образом, на каждом слое катализатора образуется до 5% (об.) метанола. Концентрация метанола в синтез–газе, выходящего из колонны, составляет 10% (об.) [13, 15].

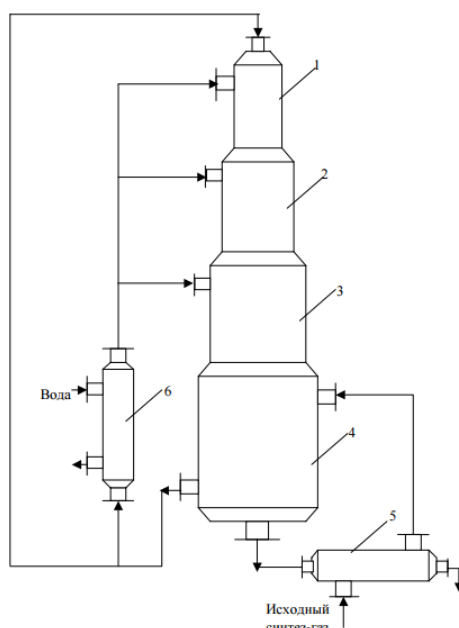


Рисунок 10 – Колонна синтеза метанола насадочного типа

1, 2, 3, 4 – слои катализатора со встроенными пластинчатыми теплообменниками; 5 – рекуперативный теплообменник; 6 – холодильник.

1.5.1.2 Колонна синтеза метанола типа «МАТРЕШКА»

Колонна синтеза метанола типа «МАТРЕШКА» представлена на рисунке 11. Каждая катализаторная коробочка выглядит как два цилиндра с

различными диаметрами. Внутри цилиндра с большим диаметром установлен цилиндр с наименьшим диаметром. Между стенками цилиндра помещается катализатор. Все эти коробки четырех слоев катализатора находятся в реакторе типа «матрешки», промежуток между стенками этой коробки составляет 0,2–0,3 м. Они охлаждаются холодным синтез-газом, проходящим промеж стенок катализаторных коробок. Циркуляционный синтез-газ подогревается в рекуперативном теплообменнике 5 до температуры равной 120–150°C и поступает в пространство промеж внешней стенки катализаторной коробки четвертого слоя катализатора и стенки корпуса, где нагревается до температуры равной 215°C. Выходящий газ из этого пространства разбивается на два потока. Наименьший поток соединяется с метанолом и с концентрацией 5% (об.). Далее метанол поступает на первый слой катализатора. Большой поток направляется в холодильник 6, где охлаждается до температуры равной 120–150°C. Газ на выходе из холодильника разделяется на три потока. Первый направляется в пространство промеж стенок первого и второго слоев. Второй поток проходит по центральной трубе (внутренняя стенка катализаторной коробки первого слоя катализатора) и направляется в пространство между вторым и третьим слоями катализатора. Третий поток подается в пространство между третьим и четвертым слоями катализатора. Из этого следует, что пространство между слоями служит в качестве теплообменников, обеспечивающих поддержание квазиизотермических режимов в слоях катализатора [16, 23].

Температурные режимы слоев реакторов: на входе – 230°C, на выходе – 250°C, максимальная температура на слое 260°C.

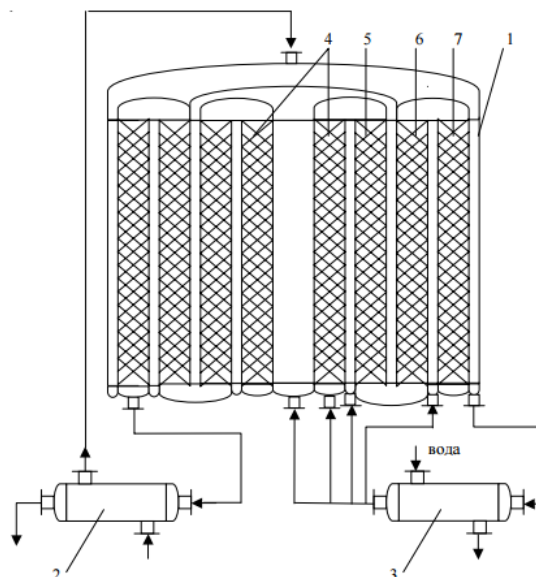


Рисунок 11 – Колонна синтеза метанола типа «МАТРЕШКА»
 1 – реактор; 2 – рекуперативный теплообменник; 3 – холодильник; 4 – первый слой катализатора; 5 – второй слой катализатора; 6 – третий слой катализатора; 7 – четвертый слой катализатора.

1.5.1.3 Реактор синтеза метанола с движущимся слоем катализатора

Реактор синтеза метанола с движущимся слоем катализатора представлен на рисунке 12. Движение синтез-газа и катализатора по реактору осуществляется сверху вниз. Их температуры совпадают и достигают в верхней части реактора 190-215°C. Скорость движения катализатора подбирается таким образом, что его температура при выходе из реактора не превышает 260-270°C. Выводимый катализатор из реактора посредством холодильника 3 остужается холодным синтез – газом до температуры равной 230-240°C, а температура синтез-газа при этом повышается до 150-180°C [21].

Следом катализатор подается на вход реактора синтез – газа по транспортной трубе 4 с помощью лифт- эффекта. При перемещении катализатора по транспортной трубе его температура и температура газа выравниваются. Если синтез-газ необходимый для создания лифт-эффекта

превышает требования для синтеза метанола, то его избыток выводят через штуцер 6. Далее избыток синтез – газа подается в холодильник, где остужается до исходной температуры и вновь подается на вход реактора. Наоборот, если в транспортной трубе расход синтез – газа меньше, чем требуется для синтеза, то нехватку восполняют подачей синтез – газа через штуцер 7.

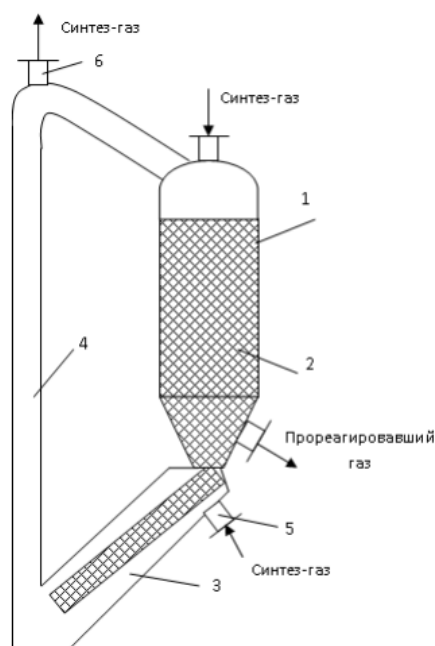


Рисунок 12 – Схема реактора синтеза метанола с движущимся слоем катализатора

1 - реактор; 2 – катализатор; 3 – холодильник; 4 – транспортная труба; 5 – штуцер для подачи холодного синтез – газа; 6 – штуцер для отвода избыточного синтез – газа; 7 – штуцер для подачи недостающего синтез – газа.

1.5.1.4 Реактор синтеза метанола с псевдооживленным слоем катализатора

Реактор синтеза метанола с псевдооживленным слоем катализатора представлен на рисунке 13. Подача синтез-газа в реактор осуществляется снизу, температура синтез – газа поддерживается в пределах 190-215°C, как температура в начале реакции. Это происходит в связи с теплопередачей между газами, выходящими из реактора в рекуперативный теплообменник.

Катализатор, поступивший в холодильник 4, через транспортную трубу, расположенную в нижней части слоя катализатора, остужается до температуры 190-215°C. Охлажденный катализатор самопроизвольно направляется в реактор синтеза метанола благодаря силе тяжести. Часть синтез-газа, которая выводится из зоны реакции, подается из холодильника на вход реактора через транспортную трубу. Интенсивное перемешивание способствует тому, что температура катализатора, поддерживаемая в пределах расхода катализатора, направленного из холодильника, во всех зонах псевдоожиженного слоя одинакова и не превышает 260-270°C [27, 54].

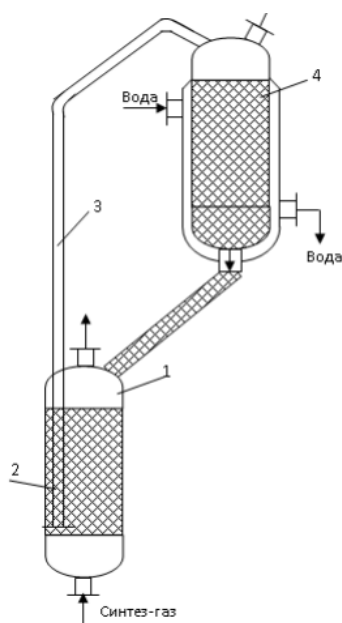


Рисунок 13 – Реактор синтеза метанола с псевдоожиженным слоем катализатора

1 – реактор; 2 - псевдоожиженный слой катализатора; 3 – транспортная труба; 4 – холодильник.

2. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПО ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

2.1 Описание способа модернизации технологической схемы синтеза метанола

В настоящее время современные производства синтеза метанола используют отделения синтеза с рециклом. Однако этот процесс имеет ряд недостатков. Недостатком данного способа является то, что состав газа значительно ниже стехиометрического; при таком соотношении реагирующих компонентов синтез метанола отличается низкой скоростью и сопровождается протеканием большого количества побочных реакций. Столь значительное удаление соотношения реагирующих компонентов от стехиометрии приводит к снижению степени превращения оксидов углерода в метанол из-за недостатка водорода в исходном газе, а остаточный CO_2 отдувается из системы.

К другим недостаткам этого способа можно отнести дополнительные энергетические затраты на компримирование потока для устранения потерь давления внутри установки, на рециркуляцию не превращенной газовой смеси, а также то, что возврат части продуктового водорода приводит к потере продукта.

Для устранения недостатков данного варианта схемы, предположим следующий способ ее модернизации. На потоке «свежего» синтез газа, выходящего из 2 ступени сжатия компрессора синтез – газа, установить изотермический пред реактор с последующей конденсацией и сепарацией метанола – сырца. Газовый поток, выходящий из реактора, направится в существующий циркуляционный контур, включающий четырех полочный адиабатический реактор, сепаратор метанола – сырца, теплообменное оборудование и сдувку инертов. Данная модернизация схемы позволит увеличить степень превращения оксидов углерода в метанол, следовательно, увеличит производительность установки и снизит энергозатраты.

2.2 Расчет материального баланса изотермического реактора синтеза метанола

Таблица 3 – Поток на входе в реактор

Компонент	Мол.вес	Расход, кг/ч	Расход, кмоль/ч	Конц, % мол	Конц, % масс
CO	28	33829,8	1208,2	17,9	45,2
CO ₂	44	27026,0	614,2	9,1	36,1
H ₂	2	9328,2	4664,1	69,1	12,5
Ar	39	13,2	0,3	0,0	0,0
N ₂	28	1237,9	44,2	0,7	1,7
CH ₄	16	3499,1	218,7	3,2	4,7
		74875,0	6749,8	100,0	100,0

Таблица 4 – Поток на выходе из реактора

Компонент	Мол.вес	Расход, кг/ч	Расход, кмоль/ч	Конц, % мол	Конц, % масс
CO	28	1753,0	62,6	1,5	2,3
CO ₂	44	14700,0	334,1	7,6	19,6
H ₂	2	4210,0	2105,0	52,8	5,6
Ar	39	13,2	0,3	0,0	0,0
N ₂	28	1237,9	44,2	0,7	1,7
CH ₄	16	3499,1	218,7	0,1	4,7
CH ₃ OH	32	49232,3	1538,5	35,7	65,8
H ₂ O	18	850,0	47,2	1,6	1,1
		74875,0	4350,7	100,0	100,0

2.3 Расчет материального баланса циркуляционного реактора синтеза метанола

В рамках работы в технологическую схему синтеза был включен изотермический реактор. Сырьем, для которого служит «свежий» сжатый синтез-газ из отделения риформинга. Основная часть метанола будет производиться им.

Но для более полной переработки сырья необходимо оставить в процессе циркуляционную ступень компрессора и четырех полочный существующий реактор.

Так как поток, входящий в циркуляционный контур изменил свой состав необходимо пересчитать производительность реактора. Для этого используем программу «ТЕХНОЛОГ» компании «Технософт». Параметры синтез – газа на входе и выходе из реактора представлены в таблицах 5 и 6.

Таблица 5 – Параметры синтез – газа на входе в реактор

Компонент	Мол.ве с	Расход, кг/ч	Расход, кмоль/ч	Конц, % мол	Конц, % масс
CO	28	1700,267	60,724	0,356625	1,969
CO ₂	44	7498,176	170,413	1,00082	8,685
H ₂	2	28237,510	14118,755	82,91815	32,708
Ar	39	1,040	0,027	0,000157	0,001
N ₂	28	12380,991	442,178	2,596872	14,341
CH ₄	16	35008,211	2188,013	12,850	40,551
CH ₃ OH	32	1471,162	45,974	0,270	1,704
H ₂ O	18	33,714	1,873	0,011	0,039
		86331,072	17027,340	100,004	100,000

Таблица 6 – Параметры синтез – газа на выходе из реактора

Компонент	Мол.вес	Расход, кг/ч	Расход, кмоль/ч	Конц, % мол	Конц, % масс
CO	28	85,013	3,036	0,019922	0,098
CO ₂	44	3824,070	86,911	0,570252	4,430
H ₂	2	24207,643	12103,822	79,41749	28,041
Ar	39	1,040	0,027	0,000175	0,001
N ₂	28	12380,000	442,143	2,901057	14,340
CH ₄	16	35008,000	2188,000	14,35625	40,551
CH ₃ OH	32	7592,000	237,250	1,556682	8,794
H ₂ O	18	3232,123	179,562	1,178173	3,744
		86329,889	15240,750	100,000	100,000

Из расчета видно, что объем циркуляционного газа сильно снизился по отношению к проектному значению, что влияет на энергопотребление процесса в целом. Необходимо меньше пара для вращения турбины компрессора и как следствие снижается расход топливного газа печи риформинга.

От реализации процесса в целом можно получить 56627кг/ч метанола. Что несколько превышает проектные значения.

Соответственно внедрение предлагаемой технологии позволяет одновременно увеличить производительность установки и снизить потребление энергоресурсов.

2.4 Выбор типа реактора и его основных размеров

Для проведения процесса синтеза метанола принимаем кожухотрубчатый аппарат, успешно работающий на промышленных установках по окислению мало – концентрированного метанола.

Основные характеристики контактного аппарата:

Диаметр кожуха D_B	3600мм
Число трубок n_{tr}	9000
Длина трубок l_{tr}	6600мм
Диаметр трубок d_{tr}	25×5мм
Материал трубок	Сталь нержавеющая 1×18Н10Т
Высота аппарата H	10000мм

Принятый аппарат удовлетворяет требованиям задания. Он имеет большую поверхность теплообмена и высокий коэффициент эффективности и обеспечивает большую единичную мощность. Реактор вмещает $18,7\text{м}^3$ катализатора. Наиболее оптимальными являются и основные размеры контактного элемента – трубки. Выбранный диаметр трубки обеспечивает максимальную удельную поверхность теплообмена без нарушения всех других требований и ограничений и является общепринятым для всех зарубежных и отечественных реакторов подобного типа.

2.5 Выбор катализатора и кинетическая модель процесса синтеза метанола

Для синтеза метанола предлагается промышленный катализатор, модифицированный небольшими количествами диспрозия.

Основные характеристики катализатора приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Основные технические требования медь – цинк – алюминиевого катализатора

Наименование показателя	Норма	
	СНМ – У	СНК – 2
1. Внешний вид	Таблетки цилиндрической формы черного цвета	
2. Насыпная плотность, кг/дм ³	1,1 – 1,5	1,1 – 1,5

Продолжение таблицы 7

Наименование показателя	Норма	
	СНМ-У	СНК-2
3. Размер таблеток, мм		
- диаметр	6,0±0,5	6,0±0,5
-высота	4,0±1,0	4,0±1,0
4. Механическая прочность при раздавливании по образующей в статических условиях, МПа не менее		
-средняя	2,5	3,0
-минимальная	1,25	1,5
5. Массовая доля меди в пересчете на оксид меди (CuO), %	50,0–56,0	35,0–45,0
6. Массовая доля цинка в пересчете на оксид цинка (ZnO), %	24,0–28,0	35,0–45,0
7. Массовая доля алюминия, в пересчете на Al ₂ O ₃ , %	4,8–6,2	8,0–12,0
8. Массовая доля железа в пересчете на Fe ₂ O ₃ , %, не более	0,07	–
9. Массовая доля натрия в пересчете на Na ₂ O, %, не более	0,05	0,1
10. Массовая доля потерь при прокаливании при температуре 900°С, без учета влаги, %, не более	18	18
11. Активность катализатора		
- активность марки СНМ – У, определенная под давлением 5 МПа см ³ метанола, не менее см ³ катализатора, ч	0,8	–
- при массовой доле метанола в сырце, %, не менее	96	–

Наименование показателя	Норма	
	СНМ-У	СНК-2
- активность марки СНК-2, степень конверсии оксида углерода при 180°C, %, не менее	–	92
12. Стабильность марки СНК-2 – снижение активности после перегрева при 350°C, не более	–	0,10

Рассчитываем удельную поверхность катализатора:

$$S_v = \frac{4(1-\varepsilon)}{d_3} = \frac{4(1-0,5)}{3 \cdot 10^{-3}} = 670 \text{ м}^{-1}.$$

Кинетическая модель процесса синтеза метанола при температурах 200–250°C представляется следующими уравнениями:

$$x = (k_1 + k_2) \frac{P_2}{1 + aP_3 + 2bP_4} \tau,$$

$$z = k_1 \frac{P_2}{1 + aP_3 + 2bP_4} \tau - k_3 \frac{P_3}{1 + aP_3 + 2bP_4} \tau,$$

$$k_1 = 4,2 \cdot 10^6 \cdot e^{-17300/RT},$$

$$k_2 = 2,80 \cdot 10^5 \cdot e^{-18500/RT}, \quad (7)$$

$$k_3 = 3,80 \cdot 10^4 \cdot e^{-13700/RT}, \quad (8)$$

$$a = 1,90 \cdot 10^{-4} \cdot e^{7000/RT}, \quad (9)$$

$$b = 0,2a; \quad y = x - z,$$

где x – общее превращение;

z – превращение диоксида углерода в метанол;

y – превращение оксида углерода в диоксид углерода;

P_2, P_3, P_4 – парциальные давления;

τ – время контакта;

k_1, k_2, k_3 – константы скоростей реакции синтеза метанола;

a, b – коэффициенты адсорбции синтеза метанола.

2.6 Выбор условий проведения процесса синтеза метанола

Влияние температуры, давления и объемной скорости реагентов на основные показатели процесса исследовано достаточно подробно. С учетом требований задания и кинетических характеристик применяемого катализатора принимаем следующие значения основных параметров:

Общее давление	100атм.;
Температура катализатора	230°C;
Время контакта	8000ч ⁻¹ .

2.7 Физико-химические характеристики газовой смеси и ее компонентов

При отсутствии экспериментальных данных физико-химические константы газов рассчитывали приближенными методами, опубликованными в литературе [65, 66]. В таблице 8 представлены основные характеристики смешанного газа. Коэффициенты вязкости и теплопроводности газа приняты по метанолу.

Таблица 8 – Основные физико-химические характеристики исходной газовой смеси (смешанного газа) при 250°C и давлении 1.6МПа

Свойства	Размерность	Значение
Плотность	кг/м ³	32
Теплоемкость C_p	кДж/кг·К	2,908
Коэффициент динамической вязкости $\mu \cdot 10^5$	Па/с	7,1342
Коэффициент теплопроводности $\lambda \cdot 10^2$	Вт/м	0,19042

2.8 Определение границ устойчивого кинетического режима для принятых условий процесса в отдельном зерне и слое катализатора

По уравнению (10) рассчитываем коэффициент диффузии метанола:

$$D_{AB} = 0,0043 \cdot 10^{-2} \frac{T^{3/2}}{P(v_A^{1/3} + v_B^{1/3})} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}, \quad (10)$$

где T – абсолютная температура, К;

P – абсолютное давление, атм.;

M_A и M_B – молекулярные веса газов А и В, кг/кмоль;

v_A и v_B – мольные объемы газов А и В, определяемые как сумма атомных объемов элементов, входящих в состав газа, см³/моль.

$$D_{AB} = 0,0043 \frac{523^{3/2}}{16(25,6^{1/3} + 44,4^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{32} + \frac{1}{28}},$$

$$D_{AB} = 2,06 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 / \text{с} = 2,06 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 / \text{с}.$$

Определяем фиктивную скорость газовой смеси в режиме окисления и значения критериев Re и Pr:

$$S_{TP} = n_{TP} l / 4\pi d_B^2 = 9000 \cdot 1 / 4 \cdot 3,14 \cdot 20^2 \cdot 10^{-6} = 2,84 \text{ м}^2,$$

$$\omega = \frac{v_0 v_K}{3600 \cdot S_{TP}} \frac{T}{273P} = \frac{5480 \cdot 1,87}{3600 \cdot 2,84} \frac{523}{273 \cdot 16} = 1,276 \text{ м} / \text{с},$$

где v_K – объем контактного пространства, м³;

v_0 – объемная скорость газов, отнесенная к единице объема катализатора, ч⁻¹.

$$\text{Re} = \frac{4 \cdot 1,276}{670 \cdot 1,48 \cdot 10^{-6}} = 5265,$$

$$\text{Pr} = \frac{1,48 \cdot 10^{-6}}{2,06 \cdot 10^{-6}} = 0,72.$$

Концентрация кислорода в смешанном газе

$$C_B = \frac{5}{100 \cdot 22,4} \frac{16 \cdot 273}{523} = 0,0186 \text{ кмоль} / \text{м}^3.$$

Подставив значения в уравнение (11), получим:

$$W_D = \frac{\text{Re}^{0,7} \text{Pr}^{0,33}}{2,32 d_u} C_A D_{AB}, \quad (11)$$

где Re – критерий Рейнольдса;

Pr – критерий Прандтля;

C_A – концентрация газа А в газе В, кмоль/м³;

D_{AB} – коэффициент диффузии газа А в газе В, м²/с.

$$W_D = \frac{5265^{0,7} \cdot 0,72^{0,33}}{2,32 \cdot 3 \cdot 10^{-3}} \cdot 0,0186 \cdot 2,06 \cdot 10^{-6} = 2,80 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль} / \text{м}^2 \cdot \text{с}.$$

Находим значение средней скорости синтеза метанола:

$$W_o = \frac{x_1}{\tau_k S_q \cdot 22,4} = \frac{0,021}{0,65 \cdot 670 \cdot 22,4} = 2,20 \cdot 10^{-6} \text{ кмоль/м}^2 \cdot \text{с},$$

где x_1 – превращение метанола;

τ_k – время контакта, с.

Следовательно, скорость внешней диффузии во много раз больше скорости химической реакции и процесс синтеза метанола протекает в кинетической области.

Поскольку радиус поры значительно больше средней длины свободного пробега молекулы (10^{-5} см), принимаем, что эффективный коэффициент диффузии газа в порах катализатора равен коэффициенту молекулярной диффузии.

По уравнению (12) вычисляем величину модуля Тиле, подставив в него значение суммарной константы скорости синтеза метанола (k_c , мл/м²·с):

$$\psi = r_3 \sqrt{\frac{2k_1}{r_n D'}} \quad (12)$$

где n – порядок реакции;

D' – эффективный коэффициент диффузии в порах.

$$\psi = 1,5 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{2 \cdot 0,296 \cdot 10^{-2}}{670 \cdot 2 \cdot 10^{-6} \cdot 2,06 \cdot 10^{-6}}} = 2,18.$$

Для этой величины модуля Тиле по графику находим, что степень использования внутренней поверхности катализатора примерно равна 0,70. Таким образом, для принятых условий процесс синтеза метанола протекает в кинетической области с небольшим внутри диффузионным торможением. Используя теплоты образования веществ, по закону Гесса находим тепловые эффекты для реакций окисления и сгорания этилена при 298К:

$$\Delta H_{298.I} = \Delta H_{C_2H_4O}^\circ - \Delta H_{C_2H_4}^\circ - 0,5 \Delta H_{O_2}^\circ,$$

$$\Delta H_{298.I} = -51,00 - 52,28 - 0,5 \cdot 0 = -103,28 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{298.II} = 2 \Delta H_{CO_2}^\circ + 2 \Delta H_{H_2O}^\circ - \Delta H_{C_2H_4}^\circ - 3 \Delta H_{O_2}^\circ,$$

$$\Delta H_{298,II} = 2(-393,51) + 2(-241,84) - 52,28 - 3 \cdot 0 = -1322,98 \text{ кДж/моль.}$$

Суммарный тепловой эффект определяем по уравнению (13)

$$\Delta H_{298} = \eta \Delta H_{298,I}^{\circ} + (1-\eta) \Delta H_{298,II}^{\circ}, \quad (13)$$

где η – долевого выход.

$$\Delta H_{298} = 0,76(-103,28) + (1-0,76) \cdot (-1322,98) = -396,0 \text{ кДж/моль.}$$

Поскольку причина теплового эффекта реакции незначительно зависит от температуры, в данном расчете мы это изменение учитывать не будем.

По уравнению Круглова (14) вычисляем коэффициент теплоотдачи от катализатора к газовой смеси, подставив в него значения соответствующих параметров:

$$Nu = 0,286 Re^{0,8} \text{ для } 200 < Re < 610, \quad (14)$$

$$a = 0,286 \cdot \frac{0,04}{0,003} \cdot 610^{0,8} = 665 \text{ ккал} / \text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град} = 770 \text{ Вт} / \text{м}^2 \cdot \text{град}.$$

Рассчитываем разность температур на границе газ – внешняя поверхность катализатора и ее критическое значение [уравнения (15) и (16)]:

$$\Delta t_1 = \frac{W(\pm \Delta H)}{S_0 a_1}; \quad (15)$$

$$\Delta t_{кр} = RT^2 / E; \quad (16)$$

$$\Delta t_1 = -3 - 3 \frac{2,2 \cdot 10^{-3} (-396) \cdot 10^3}{770} = 1,2^{\circ};$$

$$\Delta t_{кр} = - \frac{8,31 \cdot 523^3}{76 \cdot 10^3} = 30,0^{\circ}.$$

Значение эффективного коэффициента теплопроводности $\lambda_{эф}$ находим по методу Борескова и Бахурова как сумму трех составляющих теплообмена:

$$\lambda_{эф} = \lambda_K + \lambda_T + \lambda_{II}; \quad (17)$$

$$\lambda_K = 575 \omega_{\phi} d_3 C_P \gamma; \quad (18)$$

$$\lambda_T = 2\pi \lambda_r \lg \frac{\lambda_M}{\lambda_r}; \quad (19)$$

$$\lambda_{II} = 165 \cdot d_3 \frac{4T^3}{10^3}, \quad (20)$$

где C_p – удельная теплоемкость газовой смеси, ккал/кг·град;

γ – удельный вес газовой смеси, кгс/м³;

λ_T, λ_M – теплопроводности газовой смеси и материала катализатора соответственно, ккал/м·ч·град.

Принимаем теплопроводность материала катализатора по носителю $\lambda_M = 1.0$ ккал/м·ч·град. Подставив числовые значения параметров в уравнения (17) – (20), получим:

$$\lambda_K = 575 \cdot 1,276 \cdot 3 \cdot 10^{-3} \cdot 0,43 \cdot 10,8 = 10,75 \text{ ккал/м} \cdot \text{ч} \cdot \text{град};$$

$$\lambda_T = 2 \cdot 3,14 \cdot 0,046 \cdot \frac{1,0}{0,046} = 0,35 \text{ ккал/м} \cdot \text{ч} \cdot \text{град};$$

$$\lambda_{II} = 1,65 \cdot 3 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{4 \cdot 523}{10^3} = 0,03 \text{ ккал/м} \cdot \text{ч} \cdot \text{град};$$

$$\lambda_{эф} = 1075 + 0,35 + 0,03 = 11,13 \text{ ккал/м} \cdot \text{ч} \cdot \text{град};$$

$$\lambda_{эф} = 1075 + 0,35 + 0,03 = 11,13 \text{ ккал/м} \cdot \text{ч} \cdot \text{град} = 12,9 \text{ Вт/м} \cdot \text{град}.$$

Приняв, что $C_R = 0$, по формулам (21) и (22) рассчитываем величины опытного и критического значения Δt_2 :

$$\Delta t_2 = \frac{D(\pm H)}{\lambda_{эф}} (C_{II} - C_R), \quad (21)$$

где H – тепловой эффект реакции, Дж/моль;

$\lambda_{эф}$ – эффективный коэффициент теплопроводности, Вт/м·град;

C_{II}, C_R – концентрации реагента на поверхности и в центре зерна, моль/м³.

$$\Delta t_{2кр} = 1,6RT^2 / E; \quad (22)$$

$$\Delta t_2 = - \frac{2,06 \cdot 10^{-3} (-396) \cdot 10^3}{12,9} \cdot 1,85 \cdot 10^{-2} = 0,8^\circ;$$

$$\Delta t_{2кр} = 1,6 \cdot \frac{8,31 \cdot 523^3}{76 \cdot 10^3} = 48,0^\circ.$$

Предположим, что коэффициент теплоотдачи от стенки трубки к теплоносителю $a_1 = 5000$ ккал/м²·ч·град. Принимаем значение коэффициента теплопроводности материала стенки трубки для стали $\lambda_{ст} = 15$ ккал/м²·ч·град.

Частный коэффициент теплоотдачи a_2 рассчитываем по уравнению (23):

$$a_2 = 8aC_p\mu^{0,2}G_0^{0,83}, \quad (23)$$

где a – коэффициент, зависящий от отношения d_q/d_{TP} , ккал/м²·ч·град.

$$a_2 = 8,37 \cdot 0,43 \cdot 0,016^{0,2} \cdot 12,8^{0,83} = 463 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град.}$$

Коэффициент теплопередачи от катализатора к теплоносителю – кипящей воде определяем по формуле (24):

$$K = \frac{1}{\frac{1}{a_1} + \Sigma r_{cm} + \frac{1}{a_2}}, \quad (24)$$

где a_2 – частный коэффициент теплоотдачи от потока стенке контактного элемента;

a_1 – частный коэффициент теплоотдачи от стенки к теплоносителю;

Σr_{ct} – суммарное сопротивление стенки тепловому потоку.

$$K = \frac{1}{\frac{1}{463} + \frac{2,5 \cdot 10^3}{15} + \frac{1}{5000}}$$

$$K = 396 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град} = 460 \text{ Вт/ м}^2 \cdot \text{град.}$$

По уравнениям (25) и (26) рассчитываем разность температур между поверхностью катализатора и теплоносителем и ее критическое значение:

$$\Delta t_3 = \frac{W(\pm H)}{4k} d_{TP}, \quad (25)$$

где H – тепловой эффект реакции, Дж/моль;

k – коэффициент теплопередачи, Вт/м²·град;

d_{TP} – диаметр контактного элемента, м.

$$\Delta t_{3kp} = 1,37RT^2 / E, \quad (26)$$

$$\Delta t_3 = -\frac{1,474 \cdot 10^{-3} (-396) \cdot 10^3}{4 \cdot 460} \cdot 25 \cdot 10^{-3} = 8,0^\circ,$$

$$\Delta t_{3kp} = 1,37 \cdot \frac{8,31 \cdot 523^2}{76 \cdot 10^3} = 41^\circ.$$

Поскольку критические значения всех трех разностей температур для всех этапов теплообмена значительно больше расчетных значений, можно сделать вывод, что процесс синтеза метанола протекает в устойчивом режиме химической кинетики. Однако вычисленные значения Δt в последующем должны быть уточнены, поскольку для их расчета использовалась величина средней скорости процесса W_{cp} вместо максимального ее значения в элементе слоя.

Так как значения критерия Пекле $Pe > 200$, можно считать, что коэффициент эффективности выбранного нами реактора близок к единице, и в последующих этапах проектирования использовать кинетическую модель слоя идеального вытеснения.

2.9 Расчет температур и концентраций по длине слоя катализатора

С учетом выделяющегося тепла реакции кинетическая модель трубчатого реактора идеального вытеснения может быть представлена следующей системой уравнения:

$$\frac{dx}{dL} = k_c \frac{C_2 P}{1 + aC_3 P + bC_4 P} \frac{1}{V_0};$$

$$\frac{dz}{dL} = \frac{f}{V_0} \left[k_1 \frac{C_2 P}{1 + aC_3 P + bC_4 P} - k_3 \frac{C_3 P}{1 + aC_3 P + bC_4 P} \right];$$

$$\frac{dT}{dL} = \frac{f}{V_0} \left[\frac{H_c}{C_p} k_c \frac{C_2 P}{1 + aC_3 P + bC_4 P} - \frac{4K_v}{d_{TP}} (T - T_x) \right],$$

где C_2, C_3, C_4 – объемные доли;

f – сечение потока;

V_0 – объемная скорость;

P – общее давление;

T_x – температура теплоносителя.

Граничные условия: при $L=0, T=T_0, x=0$ и $C_2=C_{20}$.

Расчет реактора (интегрирование) производим численным методом дискретной аппроксимации (метод Эйлера), сущность которого состоит в том, что реактор разбивается на несколько участков по длине слоя и заменяется последовательностью реакторов идеального смешения. Число участков в слое выбирается таким образом, чтобы обеспечить точность расчета 3 – 5 %, что доказывается контрольным просчетом с удвоенным числом участков. Расчет рекомендуется производить в следующей последовательности:

1) разбиваем слой катализатора на 8 участков. Рассчитываем объем катализатора на участках слоя;

2) задаемся превращением метанола (x) и температурой катализатора (t_k) на участках слоя;

3) по уравнениям (7)–(9) рассчитываем значения основных кинетических параметров процесса синтеза метанола для принятой температуры;

4) по уравнениям (21)–(23) рассчитываем превращение кислорода и концентрации кислорода и двуокси углерода в газе на участке слоя

$C_{2,уч}$ и $C_{4,уч}$:

$$x_{2,уч} = 0,5x_{1,уч}S + 3x_{1,уч}(1-S), \quad (27)$$

$$C_{2,уч} = C_{20} - x_{2,уч}, \quad (28)$$

$$C_{4,уч} = C_{40} + 3x_{1,уч}(1-S); \quad (29)$$

5) по уравнению (12) определяем значение критерия Тиле, находим степень использования внутренней поверхности катализатора f и значение суммарной константы скорости окисления этилена с учетом внутри диффузионного торможения:

$$k'_c = k_c f.$$

б) находим суммарную производительность катализатора на участке слоя:

$$W_{yч} = k'_c \frac{36C_{2,yч} P}{1 + P(aC_3 + bC_4)} v_{k,yч},$$

где C_2, C_3, C_4 , об.%;

7) находим производительность слоя катализатора $W_{сл}$ как сумму производительности на участках;

8) вычисляем превращение метанола в слое x_1 и сравниваем его с принятым ранее:

$$x_1 = \frac{W_{сл \cdot i}}{W_{сл \cdot k}} x_{1k},$$

где $x_{1k} = 2,10\%$, ($i=1,2,3,\dots,k$).

При удовлетворительной сходимости расчет продолжаем;

9) рассчитываем объемную скорость ($m^3/ч$) и время контакта:

$$V_0 = \frac{W_{сл \cdot k}}{x_{1k} v_k} \cdot 100,$$

$$\tau_{общ} = \frac{360}{V_0} C,$$

$$\tau_{yч} = \tau_{общ} \frac{v_{k \cdot i}}{v_{k,сл}} C;$$

10) находим содержание метанола в газах в слое и на участках:

$$z_{сл} = (z_{N-1} + x_1 S) \left(1 - k_3 \frac{zP}{1 + P(az + bC_4)} \tau_{yч} \right),$$

$$z_{yч} = z_N - z_{N-1};$$

11) определяем выход метанола на участках и в слое:

$$\eta_{yч} = z / x_1,$$

$$\eta_{сл} = z_{сл} / x_{1,сл};$$

12) по уравнению (13) вычисляем суммарный тепловой эффект в слое и на участках;

13) находим тепловую нагрузку на участках слоя:

$$Q_{yч} = \frac{W_{yч} H_{yч}}{3600 \cdot 22,4 v_{г}};$$

14) вычисляем разность температур между катализатором и теплоносителем на участке слоя:

$$\Delta t = \frac{Q_{yч} d_{TP}}{4K};$$

15) находим температура катализатора в слое:

$$t_k = t_x + \Delta t,$$

где t_x – температура теплоносителя.

На основании проведенного расчета уточним условия устойчивости процесса синтеза метанола. Определим уточненное значение критической разности температур на границе внешняя поверхность катализатора – теплоноситель [уравнение (26)]. Исходя из условий работы элемента слоя катализатора с наибольшей тепловой нагрузкой (участок 2):

$$\Delta t_{3kp} = 1,37 \cdot \frac{8,31 \cdot 536^2}{76 \cdot 10^3} = 43^\circ.$$

Расчетная величина $\Delta t_3 = 12,5^\circ\text{C}$, что значительно меньше ее критического значения. Более чем трехкратный «запас» устойчивости гарантирует стабильный устойчивый режим процесса синтеза метанола.

2.10 Определение гидравлического сопротивления слоя катализатора

По уравнениям (30) и (31) рассчитываем значения коэффициента сопротивления f и величину гидравлического сопротивления в слое:

$$\frac{P}{L} = f \frac{\gamma \omega_{\phi}^2 S_{\phi}}{2g\varepsilon^3}, \quad (30)$$

где P – перепад давления при прохождении газа через слой катализатора;

γ – удельный вес газа;

λ, f – коэффициенты сопротивления, зависящие от значений критерия Рейнольдса и вязкости потока:

$$f = \frac{36,3}{\text{Re}} + 0,4, \quad (31)$$

$$f = 36,3 / 5265 + 0,4 = 0,407,$$

$$\Delta P = 0,407 \cdot \frac{11,9 \cdot (1,276)^2 \cdot 670}{2 \cdot 9,81 \cdot (0,5)^3} \cdot 6,6 = 14,2 \cdot 10^3 \text{ кгс} / \text{м}^2 = 0,142 \text{ Мпа}.$$

2.11 Тепловой баланс реактора. Определение расхода теплоносителя

Съем тепла реакции осуществляется горячей водой, кипящей в межтрубном пространстве реактора.

Уравнение теплового баланса:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 + Q_5,$$

где Q_1 – теплосодержание исходной смеси газов;

Q_2 – количество тепла, выделяющегося в результате реакции;

Q_3 – теплосодержание отходящих газов;

Q_4 – потери тепла в окружающую среду лучеиспусканием и конвекцией;

Q_5 – количество тепла, снимаемого теплоносителем.

Определяем составляющие теплового баланса:

$$Q_1 = G_{\text{ex}} C_p T_{\text{ex}} = \frac{786269 \cdot 1,80 \cdot 523}{3600 \cdot 6} = 34268 \text{ кВт},$$

$$Q_2 = \Delta H W_{\text{сл}} = 396,0 \cdot \frac{2152 \cdot 10^3}{3600 \cdot 22,4} = 10,568 \text{ кВт},$$

$$Q_3 = G_{\text{вых}} C_p T_{\text{вых}} = \frac{786269}{3600 \cdot 6} \cdot 1,80 \cdot 533 = 34923 \text{ кВт},$$

$$Q_4 = aF(t_{\text{ст}} - t_{\text{возд}}) = 12 \cdot 125 \cdot 80 = 120 \text{ кВт},$$

$$Q_5 = Q_1 + Q_2 - Q_3 + Q_4,$$

$$Q_5 = (34268 + 10568) - (34923 + 120) = 9,793 \text{ кВт}.$$

Часовой расход воды или количество получаемого пара высокого давления ($P=40$ атм., $t=250^{\circ}\text{C}$):

$$Q_{\text{пар}} = 9793 / 1710 \cdot 3600 = 20,617,$$

где 1710 – удельная теплота парообразования воды, кДж/кг.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований была выявлена наиболее оптимальная технологическая схема крупнотоннажного агрегата синтеза метанола. Суть модернизации заключается в объединении проточного изотермического и рециркуляционного адиабатического реакторов. Данное решение сочетает в себе достоинства этих способов процесса синтеза и минимизирует их недостатки.

Внедрение разрабатываемой в работе технологии позволит получить экономический эффект за счет повышения производительности установки и снижения удельных энергозатрат на выпуск тонны продукции. Также за счет снижения температуры реакции в циркуляционном контуре увеличивается время пробега катализатора.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Айнштейн, В.Г. / Процессы и аппараты химической технологии. Учебник.- М.: Высшая школа, 2003. – 1730с.
2. Амелин, А.Г. Фурмер, И.Э. / (сост.) Практикум по общей химической технологии. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 2007. — 56 с.
3. Амелин, А. Г. Общая химическая технология / А. Г. Амелин, А.М. Кутепов – М.: Химия, 2004. – 324 с.
4. Аэров, М.Э. Кинетическая модель синтеза метанола/М.Э Аэров, А.Д. Наринский//Журнал катализа. – 2009. – № 156. – С. 229 – 242.
5. Бахтин, А.А. Энергохимический способ получения метанола из природного газа //А.А. Бахтин, Е.В.Писаренко, Д.А. Абаскулиев //Химич. Промышленность сегодня. – 2007. – №12. – С.27-29.
6. Бесков, В.С. Каталитический синтез метанола из СО / Н₂. Влияние углекислого газа / В.С. Бесков, В. Флокк //Журнал катализа. – 2003. – №74. – С.343 – 360.
7. Борисов, Г.С. Недавние достижения в области катализаторов синтеза метанола путем гидрирования СО и СО₂ / Г.С. Борисов, В.П. Брыков, и др.// Промышленные и инженерные исследования химии. – 2003. – № 42. – С. 6518 – 6530.
8. Брагинский, О.Б. Мировая нефтехимическая промышленность. – М.: Наука, 2003. – с. 172-179.
9. Ведерникова, М.И. Таланкин, В.С. Панова, Т.М. / Общие требования к выполнению и оформлению курсовых и дипломных проектов (работ) ч.1 и 11, 2004г., 106с.
10. Гапон, В.П. Синтез метанола/ В.П. Гапонов, П.А. Мирончук, С.И. Пушкарев – М. Химия, 2006. – 57 с.
11. Глазко, И.Л. / Составление материальных балансов типовых производств органического синтеза. Расчет тепловой изоляции. Расчет теплообменной аппаратуры. Самара, СамГТУ, 2012. - 73 с.

12. ГОСТ 2222-95
13. Грошева, Л.П. / Основы материального баланса. Методическое пособие. – Великий Новгород, НГУ, 2006. - 14 с.
14. Давыдов, А.А. Стационарная кинетическая модель синтеза метанола и реакция смещения водяного газа на коммерческом катализаторе Cu / ZnO / Al₂O₃/ А.А. Давыдов, В.Н. Герасимова//Журнал катализа. – 2010. – №161. – С.1 – 10.
15. Источник:<http://www.methanol.org/contentIndex.cfmsection> = метанол и тема = factSheets&title = Methpr
16. Источник: http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=883
17. Караваев, М.М. Технология синтетического метанола/ М.М. Караваев и др.; Под общ. Ред.М.М.Караваева:- М.:Химия. 2009. 240 с.
18. Караваев, М.М. Производство метанола./ М.М. Караваев, А.П. Мастеров– М.:Химия, 2005. – 160с.
19. Каталог. Колонные аппараты [Текст]. - Изд 2-е. - М.: ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 2004 – 31 с.
20. Кононова, Г.Н. Сафонов, В.В.Егорова, Е.В. / Расчет материального баланса.
21. Кубота, Т. Кинетическое исследование синтеза метанола из диоксида углерода и водорода /Т. Кубота, К. Мори, В.А. Матышак//Прикладная металлоорганическая химия. – 2004. – № 15. – С. 121 – 126.
22. Кузнецов, В.Д.Кинетика синтеза метанола и гидролиза на медьсодержащем катализаторе / В.Д. Кузнецов, Ф.С. Шуб, М.И.Темкин // Кинетика катализа. – 2008. – № 25. – С. 510 – 517.
23. Курина, Л.Н. Синтез метанола из водорода, монооксида углерода и диоксида углерода над катализатором CuO / ZnO / Al₂O₃. Эксперименты по кинетике устойчивого состояния / Л.Н. Курина, Н.Н. Судакова, А.А. Давыдов// Прикладной катализ. – 2011. – № 50. – С. 247 – 263.

24. Кутепов, А.М. Общая химическая технология / А.М. Кутепов, Т.И. Бондерева – М.:Высш.шк.,2007. 448 с.
25. Лебедев, Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: Учебник для вузов. – М. Химия, 2004. – 592 с.
26. Леонов, В.Е. Метанольный синтез / В.Е. Леонов, И.Г. Попов // Достижения в катализе. – 2007. – № 31. – С. 243 – 313.
27. Леонтьева, А.И. Брянкин, К.В. / Общая химическая технология Учеб. пособие.
28. Лиин, Г.И. / Кинетика и механизм синтеза метанола из окислов углерода и водорода. Хим. пром – сть. 2012. 145 с.
29. Лиин, Г.И. Роль CO_2 в синтезе метанола на Cu-Zn-оксиде: исследование изотопной маркировки / Г.И. Лиин, Т.И. Хоменко//Журнал катализа. – 2006. – № 96. – С. 251 – 260.
30. Ловик, Я. Моделирование, оценка и оптимизация синтеза метанола с дезактивацией катализатора. Кандидат наук. Тезисы, Норвежский университет науки и техники, 2004.
31. Мещеряков, Г.В. Особенности моделирования реакторов синтеза метанола в технологических схемах синтеза за «один проход». Математические методы в технике и технологиях – ММТТ – 19. Сб. трудов XIX Междунаро. Науч. Конф. В 10-и т. Т. 9. Секция 10/Под общ. Ред. В.С. Балакирева. – Воронеж.Воронеж.гос.техн. акад.. – 2006. – С.19-21.
32. Мороз, Х. Кинетика синтеза метанола над коммерческими катализаторами на основе оксида меди / оксида цинка / оксида алюминия/ Х. Мороз, Н.И. Ковалева// Химические науки. – 2009. – № 46. – С. 2809 – 2813.
33. Обзор рынка метанола // Электронный журнал. – URL: www.kortes.com
34. Орлов, В.П. / Процессы и аппараты химической технологии. Справочные материалы. Учебное издание. Екатеринбург: УГЛТУ, 2004.- 121с.

35. Островский, В.Е. Механизмы синтеза метанола из водорода и оксидов углерода в Cu-Zn-содержащих катализаторах в контексте некоторых фундаментальных проблем гетерогенного катализа/В.Е. Островский // Журнал катализ сегодня. – 2004. – № 77. – С. 141 – 160.

36. Померанцев, В.М. Механизм синтеза метанола из смеси $\text{CO}_2 / \text{CO} / \text{H}_2$ над катализаторами на основе меди / оксида цинка / оксида алюминия: использование реагентов с маркировкой ^{14}C / В.М. Померанцев, М.С. Спенсер, Д.А. Ван // Прикладной катализ. – 2010. – № 30. – С. 333 – 338.

37. Патент RU 2008115896 А.

38. Патент RU 2181117 С2.

39. Патент RU 2202531 С1.

40. Паушкин, Я.М. Адельсон, С.В. Вишнякова, Т.П. Технология нефтехимического синтеза, в двух частях. Ч. I. Углеводородное сырье и продукты его окисления. М.: «Химия», 2005. – 448 с.

41. Печуро, Н.С. Капкин, В.Д. Песин, О.Ю. Химия и технология синтетического жидкого топлива и газа. М.: Химия, 2013. 350 с.

42. Писаренко, В.Н. [и др]. Способ получения метанола: пат.2152378 Рос. Федерация, № 99108407/04; заявл.28.04.99; опубл. 10.07.00.

43. Писаренко, Е.В. Энерго- и ресурсосберегающий процесс получения метанола из природного газа. / Е.В. Писаренко [и др.] // Теорет. Основы химич. Технологии. – 2008. –Т42. – №1. –С. 14-20.

44. Попов, И.Г. Метанольный синтез из водорода, монооксида углерода и диоксида углерода над катализатором $\text{CuO} / \text{ZnO} / \text{Al}_2\text{O}_3$. Развитие феноменологической скорости выражения / И.Г. Попов // Прикладной катализ. – 2009. – № 50. – С. 265 – 285.

45. Принципы технологии основного органического синтеза и нефтехимического синтеза: учебное пособие для вузов/В. С. Тимофеев, Л. А. Серафимов, изд. «Высшая школа», 2003

46. Розовский, А.Я. Лин, Г.И. / Основы синтеза и разложения метанола. М.: Химия, 2003. 137 – 150с.

47. Розовский, А.Я. Теоретические основы процесса синтеза метанола / А.Я. Розовский, Г.И. Лин. – М.: Химия, 2007. – 272 с.
48. Рынок метанола [Электронный ресурс]. – <http://methaprocess.ru>. – Дата обращения 26.12.2011.
49. Сосна, М.Х. Химические равновесия в синтезе метанола / М.Х. Сосна, Ю.А. Соколинский, Е.В. Королёв // Химические науки. – 2010. – № 11. – С. 2883 – 2890.
50. Степанов, В.Г. . Химическая модификация, наблюдаемая в катализаторах синтеза метанола Cu / ZnO / В.Г. Степанов, И.А. Голубева // Прикладной катализ. – 2005. – № 191. – С. 111 – 129.
51. Третьяков, В.Ф. Исследование скорости реакции синтеза метанола из монооксида углерода, двуокиси углерода и водорода / В.Ф. Третьяков, С.С. Шепелев // Журнал катализа. – 2008. – № 107. – С. 161 – 172.
52. Хан, С.Г. Влияние космической скорости на синтез метанола из CO₂ / CO / H₂ по сравнению с катализатором Cu / ZnO / Al₂O₃ / С.Г. Хан, Г.Г. Ким, К.Х. Ли, Ю.Г. Ким // Корейский журнал химической инженерии. – 2003. – № 17. – С. 332 – 336.
53. Чередниченко, В.М. Метанольный синтез из CO / CO₂ / H₂ над Cu / ZnO / Al₂O₃ при дифференциальных и конечных конверсиях / В.М. Чередниченко // Журнал катализа. – 2008. – № 174. – С. 111 – 118.
54. Черепнова, А.В. Синтез метанола в системе проточных реакторов / А.В. Черепнова [и др.] // Катализ и нефтехимия. – 2004. – № 5-6. – С. 69 – 72.
55. Черепнова, А.В. [и др]. Способ получения метанола: пат. № 2181117 Рос. Федерация, № 99120250/04; заявл. 22.09.99; опубл. 20.07.01.
56. Шелдон, Р. А. Химические продукты на основе синтез-газа / под ред. С. М. Локтева. М., 2013.
57. Шервин, М. Трехфазная система получения метанола / М. Шервин, М. Франк. // Американская техника и промышленность. Сб. рекламных материалов. – 2004. - № 4. – с. 60-61.

58. Шлегель, Л. Метанольный синтез из гидрогенизации CO₂ с волокнистым катализатором Cu / Zn / Al / Zr / Л. Шлегель, А.Я. Розовский// Китайский журнал химической инженерии. – 2009. – № 17. – С. 88 – 94.
59. Askgaard, T.S. Norskov, J.K., Ovesen, C.V. and Stoltze, P., “A kinetic model of methanol synthesis,” *J. Catal.*, 156, 229-242 (2007).
60. Centiand, G. Perathoner, S “Opportunities and prospect sin the chemical recycling of carbon dioxide to fuels,” *Catal.Today*, 148, 191-205 (2009).
61. Graaf, G.H Scholtens, H. Stamhuis E.J. and. Beenackers, A.A.C.M, “Intra-particle diffusion limitations in low pressure methanol synthesis,” *Chem. Eng. Sci.*, 45(4), 773- 783 (2006).
62. Graaf, G.H Stamhuis, E.J. and Beenackers, A.A.C.M. “Kinetics of low pressure methanol synthesis,” *Chem. Eng. Sci.*, 43(12), 3185-3195 (2010).
63. Humphreys, G.C. and Dunster, M., 2009. Engineering of the world’s largest methanol plants. Technical paper.
64. Lim, H.W. Park, M. Kang, S. Chae, H. Bae, J.W. and Jun, K. "Modeling of the kinetics for methanol synthesis using Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ catalyst: Influence of carbon dioxide during hydrogenation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48(23), 10448-10455 (2009).
65. Lodeng, R.: “A Kinetic Model for Methane Directly to Methanol”, Ph.D. Thesis, NTNU, 2004
66. Sahibzada, M. Metcalfe, I.S. and Chadwick, D., “Methanol synthesis from CO/CO₂ /H₂ over Cu/ZnO/Al₂O₃ at differential and finite conversions,” *J. Catal.*, 174, 111-118 (2007).
67. Skryzpek, J. Lachowska, M and Moroz, H. “Kinetics of methanol synthesis over commercial copper/zinc oxide/alumina catalysts,” *Chem. Eng. Sci.*, 46(11), 2809-2813 (2008).
68. Sun, Q. Liu, C. Pan, W. Zhu, Q. and Deng, J. "In situ IR studies on the mechanism of methanol synthesis over an ultrafine Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst," *Appl. Catal.*, 171(2), 301- 308 (2013).