

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

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических веществ

(направленность (профиль)/специализация)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «Разработка высокопроизводительной технологии синтеза метанола на примере агрегата М-450 ООО "ТОМЕТ"»

Студент

А.В. Калинин

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

О.С. Авдякова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Консультанты

Ю.В. Чариков

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

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

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

«_____» _____ 2018г.

Тольятти 2018

Аннотация

Выпускная квалификационная работа содержит 67 страниц, 5 рисунков, 14 таблиц, использовано 46 источников, 5 листов графического материала.

МЕТАНОЛ, РЕАКТОР СИНТЕЗА, ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ РЕАКТОР, КАТАЛИЗАТОРЫ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ.

Объектом исследования является установка синтеза метанола М-450 ООО «ТОМЕТ»

Цель работы – выявление потенциальных возможностей для увеличения производительности установки синтеза метанола М-450

Графическая часть выполнена на 5 листах и включает химические реакции процесса синтеза метанола, технологическую схему установки синтеза метанола, таблицу сравнительных характеристик различных установок, общий вид с адиабатического реактора, общий вид изотермического реактора, таблицу материального баланса.

В теоретической части рассмотрены физико-химические основы процесса синтеза метанола, параметры и применяемые катализаторы. Проведена оценка работы различных установок. Показано, что промышленная эксплуатация установки ведется недостаточно эффективно, выявлено узкое место, которое требует модернизации.

В ходе выполнения работы предложена модернизированная технологическая схема с измененным аппаратным оформлением контура синтеза.

Проведены расчеты материальных и тепловых балансов при базовой схеме производства и при введении новых реакторов

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 7.0 и представлена на электронном носителе.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	8
1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	9
1.1. Методы синтеза метанола	9
1.2. Химизм реакции синтеза метанола	13
1.3. Технологический анализ производств метанола	21
1.3.1. Технология Lurgi	21
1.3.2 Технология Topsoe	26
1.3.3 Технология Linde	27
1.4 Производство метанола на малотоннажных установках	28
1.5. Возможности оптимизации процесса синтеза	29
2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	32
2.1. Описание технологической схемы агрегата синтеза метанола агрегата М-450 ООО "ТОМЕТ"	32
2.1.1. Гидросероочистка природного газа	32
2.1.2 Получение синтез-газа	32
2.1.3 Синтез метанола	34
2.1.4 Теплоэнергетическая схема производства метанола	38
2.1.5 Хранение метанола	40
2.1.6 Система топливного газа	40
2.1.7 Система факельной установки	40
2.2. Особенности применяемых реакторов и технологий синтеза метанола ..	41
2.3. Описание объекта расчета и применяемой технологии	42
3. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ	44
3.1 Расчет материального баланса существующего реактора	44
3.2. Энергетический баланс реактора	54
3.3. Материальный баланс изотермических реакторов	54
3.4. Энергетический баланс каскада изотермических реакторов	57
3.5. Конструктивный расчет изотермических реакторов	58
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	62
Список используемых источников	Ошибка! Закладка не определена.

ВВЕДЕНИЕ

Метанол является одним из ключевых продуктов современной химической промышленности. Его роль в мировой экономике огромна. Долгое время использование его в качестве топлива являлось основной областью применения. Развитие промышленного синтеза метанола началось в 1920 годы. К концу 20-х объем производства составляло всего 100 тысяч тонн в год. Что по сегодняшним меркам незначительная часть производительности единичного агрегата. Для сравнения в настоящее время мировой объем производства метанола исчисляется десятками миллионов тонн. По объемам производства он входит в пятерку основных продуктов крупнотоннажной химии. К концу семидесятых и по настоящее время метанол начинает использоваться в основном как универсальное сырье химического синтеза. Из него получают формальдегид, метилметакрилат, метиламины и т.д. Перспективны разработки процессов синтеза из метанола этиленгликоля, уксусной кислоты, этилена, пропилена, протеинов, уксусного ангидрида, винилацетата. Сфера его применения постоянно расширяется, в связи с наличием различных вариантов его получения и уникальными физико-химическими свойствами.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1. Методы синтеза метанола.

Английский ученый Роберт Бойль впервые обнаружил метанол уже в 1661 г. Но только лишь в 1834-1835 гг. французские химики Жан-Батист Андре Дюма и Эжен Мелькьор Пелиго выделили его из продуктов сухой перегонки древесины, при изучении этого процесса. К этим исследованиям относится установление его химической формулы. Альтернативный путь синтеза метанола путем омыления метилхлорида был предложен Марселеном Бертло в 1857 году.

На данный момент освоены следующие способы синтеза метанола:

- Гидрирование оксидов углерода на медно-цинковых и цинк-хромовых катализаторах.
- Омыление метилхлорида
- Гомогенное и гетерогенное окисление метана кислородом
- Сухая перегонка древесины и лигнина
- Гидрирование или термическое разложение формиатов

До двадцатого века основным способом получения был так называемый лесохимический, то есть сухая перегонка древесины и ее составляющих. Но на данный момент он не имеет практического значения, ввиду низкого качества получаемого продукта. Метанол был сильно загрязнен ацетоном, альдегидами и прочими трудноотделимыми органическими примесями. Основным промышленноосвоенным способом в настоящее время является гидрирование оксидов углерода на медноосновных катализаторах. Выбор способа обоснован рядом экономических и технологических аспектов.

В 1913 году в Германии был разработан способ синтеза метанола гидрированием оксидов углерода на цинк-хромовом катализаторе. Давление синтеза составляло порядка 30 МПа. Температурный предел течения реакции составлял 300-400°C. Промышленно данный способ был реализован через

десять лет в 1923 году компанией BASF. Способом отличался высокой производительностью и достаточной селективностью. Катализатор имел высокую стойкость к каталитическим ядам и термическую стабильность. Благодаря этим особенностям метод был быстро и достаточно широко освоен промышленностью. В настоящее время способ претерпел ряд изменений.

Способ, повсеместно распространенный сегодня был разработан в 1960-ых годах в Англии фирмой Imperial Chemical industries. Он заключается в гидрировании оксидов углерода на медноосновном катализаторе. Давление в реакторе поддерживается на уровне 5-15 МПа. Температура в зоне реакции не превышает 300°C. Процесс отличается высокой чистотой продукта и удельной производительностью катализатора. Сравнительно невысокие параметры реакции позволили упростить аппаратное оформление процесса и повысить рентабельность производств. Начиная с 70-х годов 20-го века началось интенсивное внедрение крупнотоннажных производств метанола. Так средняя производительность единичных агрегатов составляет порядка 400-700 тысяч тонн в год. Существуют также и агрегаты-миллионники.

В СССР развитие производства метанола началось со строительства агрегата на Новомосковском химическом комбинате в 1934 году. Сырьем технологической цепочки являлся продукт газификации кокса – водяной газ. Катализатор использован цинк-хромовый что и определяло аппаратное оформление и параметры процесса. Давление в контуре синтеза поддерживалось порядка 25 МПа. Для очистки метанола-сырца использовалась периодически действующая ректификационная колонна. Производительность агрегата не превышала 30 тысяч тонн в год. После окончания Великой Отечественной войны были введены в строй еще несколько производств небольшой мощности.

В шестидесятых годах прошлого века было введено в строй несколько десятков агрегатов синтеза метанола мощностью 40 тысяч тонн в год. Технология заключалась в получении синтез-газа методом пароуглекислотной конверсии метана, и синтезе из него метилового спирта

при помощи цинк-хромового катализатора. Давление в контуре синтеза составляло 30МПа. На тот момент эта технология по общим меркам считалась передовой, и была основана на последних достижениях науки того времени. Стоит отметить оригинальную разработку советских ученых того времени. Была разработана, а в 70-е годы внедрена технология получения метанола из отходов производства ацетилена. Отход представлял собой синтез-газ уникального состава, пригодный для синтеза метанола. Производительность таких агрегатов зависела от располагаемого ресурса синтез-газа и составляла до 100 тысяч тонн в год.

Спрос на метанол рос на протяжении всего двадцатого века. На семидесятые годы пришлось значительное увеличение темпов роста потребления метанола, что спровоцировало бурное развитие технологии его получение и значительное увеличение объем его производства. Рост спроса на метанол продолжается и по сей день. Для обеспечения потребностей промышленности используются агрегаты высокой единичной мощности от 500000 до 1000000 тонн в год по чистому метанолу. В основу всех современных производств положена технология, использующая медно-цинковый катализатор, давление в контуре синтеза 5-10 МПа, температура до 300°C.

Метанол отличается тем, что для его производства необходим синтез-газ, который можно получить практически из всех видов ископаемого углеводородного топлива. Большая часть агрегатов по производству метанола ориентировано на переработку природного газа и нефти. Но в странах с небольшими запасами «традиционного» топлива развиваются альтернативные технологии основаны на переработке твердых видов топлива таких как каменный и бурый угли, сланцы, торф, древесины, биомассы. Запасы этих источников значительно превосходят нефтяные и газовые. Эксперименты с возобновляемыми источниками сырья могут дать новый толчок развития отрасли получения и переработки метанола в будущем. Также интересным направлением является переработка неорганических

ископаемых карбонатов. Вовлечение альтернативных источников сырья в производственный процесс позволяет рассматривать метанол в качестве уникального полупродукта химической промышленности.

Основными направления потребления метанола, как частично было сказано выше, являются химический синтез и топливное направление. Вместе с тем наметились новые и перспективные пути развития технологий переработки. К ним относится производство биодизеля, топливных элементов, протеинов, очистка сточных вод.

Основными странами-производителями метанола традиционно являются страны, обладающие большими собственными запасами природного газа. К ним относятся Страны Ближнего Востока, Россия, Южноамериканские страны, Карибский регион, США, Новая Зеландия. В последнее время Китай также наращивает производственные мощности.

1.2. Химизм реакции синтеза метанола.

Процесс синтеза метанола согласно различным источникам протекает по следующим уравнениям реакций:

- Гидрирование окиси углерода



$$(\Delta H = -90 \text{ кДж/моль})$$

- Гидрирование диоксида углерода



$$(\Delta H = -50 \text{ кДж/моль})$$

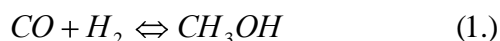
- Реакция «равновесия водяного газа»



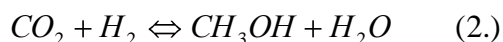
$$(\Delta H = -41 \text{ кДж/моль})$$

Исследования в области механизма синтеза метанола начались вместе с первыми промышленными опытами производства. Последние 80 лет ведутся споры о роли углекислого газа для процесса синтеза метанола на медноосновном катализаторе.

Уже в первых разработках процесса синтеза метанола (Бумер, Моррис 1932) гидрированием оксидов углерода выяснилось, что возможным сырьем являются как монооксид, так и диоксид углерода. Соответственно синтез метанола протекает по стехиометрическим уравнениям

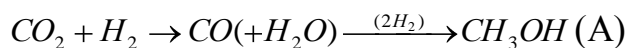


и



При проведении реакции в двухкомпонентной смеси $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ наблюдалось образование CO , хотя появление CO в результате реакции не дает однозначного ответа на вопрос о том, какой из оксидов углерода непосредственно участвует в синтезе метанола о том, из какого оксида образуется метанол. Однако указанная концепция была принята во многих более поздних работах и исследованиях, без каких-либо существенных доказательств. Выглядело это предположение с общехимических позиций

естественно, так как в различных хорошо изученных процессах последовательное восстановление оксидов было известно

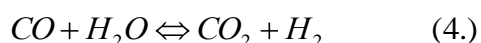


Выглядела совершенно очевидной с общехимических позиций, так как последовательное восстановление оксидов хорошо известно в различных областях химии.

Далее в 1933 Долгов и Карпинский провели более детальный анализ. Проводились опыты по синтезу метанола в замкнутой системе из смеси обоих оксидов углерода и водорода. Были сделаны выводы о правомерности использования концепции последовательного восстановления.

Работа Долгова и Карпинского в течение длительного времени оставалась единственной попыткой кинетического анализа механизма синтеза метанола. Предпринимались лишь попытки конкретизации схемы А. Так, Ипатьев и Монро предположили, что после восстановления CO_2 до CO монооксид углерода гидрируется сначала в формальдегид, который превращается в метанол. Однако данное предположение опытным путем доказать не удалось, в связи с чем схема осталась гипотетической. Кьюм и др. предположили, что первая стадия схемы А складывается из адсорбции CO_2 и его диссоциации.

Кинетические исследования механизма образования метанола первой половины двадцатого века отличались наличием значительных трудностей, связанных не только отсутствием достаточно точного аппаратного оформления анализа процесса, но также и с использованием низкопродуктивных цинк-хромовых катализаторов. Синтез на них сопровождался значительным выходом продуктов побочных реакций. Конверсия CO водой приводит к образованию CO_2 по уравнению:

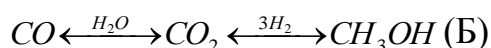


Скорость реакции высока, следовательно, концентрации образовавшегося CO_2 растут стремительно в начальный момент, что затрудняло анализ.

Переход к медьсодержащим катализаторам сделал ситуацию гораздо более управляемой в этом плане. Действительно, по данным Лендера, при таком переходе содержание примесей в метаноле снижается с 5,2 до 0,3%. Практически прекращается и образование метана, являющегося одним из источников воды в системе. Поэтому хотя, макроскопические механизмы синтеза метанола на цинк-хромовых и медьсодержащих оксидных катализаторах тождественны, переход к последним резко повысил возможности кинетического анализа. Такому анализу способствовало и само появление новых катализаторов, закономерности процесса на которых были еще малоизвестны.

Одно из наиболее детальных исследований закономерностей синтеза метанола на медьсодержащих катализаторах было проведено Русовым и Розенфельда. На основании полученных экспериментальных, по мнению Русова и Розенфельда, было доказано, что единственным источником метанола является оксид углерода(схема А). Был проведен ряд исследований при давлениях 25-150атм и температуре 200-300°С на медноцинковом катализаторе.

Примерно в это же время, в 1976 году, публикуют свои работы Розовский, Лин и др, в которых отвергается механизм реакции синтеза метанола по схеме (А). Они вступают в дискуссию с Русовым и Розенфельдом и убедительно доказывают свою точку зрения. Была предложена и объективно доказана невозможность течения процесса синтеза метанола по общепринятой схеме А. Опытным путем была доказана иная концепция механизма реакции синтеза метанола. Была введена новая схема(Б):



Результатом исследований стали революционные выводы о принципиально ином источнике сырья для процесса синтеза метанола (диоксид углерода) и иных продуктах реакции синтеза (метанол и вода). Эти данные позволили по-иному подойти к технологическому оформлению

процесса синтеза, конструкции реакторов, оптимальным условиям проведения процесса.

Новые данные по механизму реакции синтеза метанола также представляют принципиальный интерес для оценки реакционной способности оксидов углерода в процессах гидрогенизации в смеси с водородом на оксидных катализаторах. Оказалось, что скорость реакций диоксида углерода значительно превышает этот же показатель для монооксида. Хотя ранее диоксид считался практически инертным. Более того, монооксид вообще не вступает в реакции гидрогенизации, а участвует лишь в окислительных процессах. Монооксид может быть подвержен гидрированию только на металлических катализаторах, типа Фишера-Тропша, при этом скорости процесса не велики.

Синтез метанола осуществляется в две последовательные макроскопические реакции: конверсия водой и последующее образование метанола в результате гидрирования диоксида углерода.

Совокупность приведенных выше двух макроскопических стадий процесса сама по себе уже обуславливает сложные особенности его протекания в интегральном проточном реакторе, обычно используемом в промышленном производстве метанола. В таком реакторе на лобовом сечении слоя катализатора поступает газовая смесь, практически не содержащая воды. При этом первая из записанных стадий - конверсия водой - протекает в обратном направлении в сторону восстановления. По мере продвижения смеси по слою катализатора в газовом потоке накапливается вода, образующаяся как по указанной реакции, так и в результате синтеза метанола.

Механизм реакции синтеза метанола до сих пор детально не изучен и имеющиеся данные,

Коэффициенты коррекции рассчитываются по уравнениям (5), (6).

$$\varphi_1 = 1 - \frac{P_{CH_3OH} * P_{H_2O}}{K_{P1} * P_{CO_2} * P_{H_2}^3} \quad (5)$$

$$\varphi_1 = 1 - \frac{P_{CO} * P_{H_2O}}{K_{P_2} * P_{CO_2} * P_{H_2}} \quad (6)$$

Анализ рассмотренной модели показывает, что в нее входит один плохо определенный параметр K_1 , наблюдаемая скорость реакции от которого слабо зависит от его значения и член $K_1 * P_{H_2O}$ может быть опущен.

В итоге математическая модель будет иметь вид:

$$W_1 = \frac{k_1 * P_{H_2} * P_{CO_2} * \varphi_1}{P_{CO_2} + K_2 * P_{CO_2} * P_{H_2O}} \quad (7)$$

$$W_2 = \frac{k_2 * P_{H_2} * P_{CO_2} * \varphi_2}{P_{CO_2} + K_2 * P_{CO_2} * P_{H_2O}} \quad (8)$$

Также можно сократить P_{CO_2} , т.к. он содержится и в числителе и знаменателе дробей.

$$W_1 = \frac{k_1 * P_{H_2} * \varphi_1}{1 + K_2 * P_{H_2O}} \quad (9)$$

$$W_2 = \frac{k_2 * P_{H_2} * \varphi_2}{1 + K_2 * P_{H_2O}} \quad (10)$$

Следует отметить принципиальное различие двух схем: в схеме (А) метанол образует путем последовательных реакций, а СО является полупродуктом, а по схеме (Б) образование метанола и СО происходит по двум параллельным путям. Для выявления механизма процесса были использованы различные методы:

- метод относительных селективностей
- метод меченных атомов
- математическое моделирование и др.

В результате этих исследований единственно верным макроскопическим описанием процесса синтеза метанола может считаться схема (Б). Появления этих публикации оказало огромное влияние на научное понимание основ процесса. Исследования внесли колоссальные изменения в представления не только о синтезе метанола, но и о реакционной способности оксидов углерода в целом. [2]

Но все же в настоящее время в научном сообществе для описания синтеза метанола используется и схема (А) и схема (Б). Ряд исследователей опирается на схему А, ряд на схему Б, некоторые используют обе схемы для описания процесса.

Данные о кинетических моделях процесса синтеза метанола и условиях их получения различных исследователей приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Виды кинетических моделей, предложенных в литературе для синтеза метанола

Параметры	Математическое описание модели	Автор, год
493-533 К; 40-55 атм.	$r_{CH_3OH} = k \left(\frac{P_{H_2} P_{CO}^{0.5}}{P_{CH_3OH}^{0.66}} - \frac{P_{CH_3OH}^{0.34}}{P_{CO}^{0.5} P_{H_2} K_2^*} \right)$	Леонов В.Е., 1973
498-523 К; 75 атм.	$r_{CH_3OH} = const \frac{K_{redox}^3 (p_{CO_2} / p_{CO})^3 (p_{CO} p_{H_2}^2 - p_{CH_3OH} / K_2^*)}{[1 + K_{redox} (p_{CO_2} / p_{CO})]^3 (F + K_{CO_2} p_{CO_2})^n} +$ $+ k' (p_{CO_2} - (1 / K_1^*) (p_{CH_3OH} p_{H_2O} / p_{H_2}^3))$	Klier К., 1982
Нет данных	$r_{CH_3OH} = \frac{f_{CO} f_{H_2}^2 - f_{CH_3OH} / K_2}{(A + B f_{CO} + C f_{H_2} + G f_{CO_2})^3}$ $r_{RWGS} = \frac{f_{CO_2} f_{H_2} - f_{CO} f_{H_2O} K_3^*}{M^2}$	Villa С.М., 1985

Продолжение таблицы 1

<p>483-518 К; 15-50 бар</p>	$r_{CH_3OH} = \frac{k_1 K_{CO} (c_{CO} c_{H_2}^{3/2} - c_{CH_3OH} / c_{H_2}^{1/2} K_1^{bq})}{(1 + K_{CO} c_{CO} + K_{CO_2} c_{CO_2}) (c_{H_2}^{1/2} + (K_{H_2O} / K_{H_2}^{1/2}) c_{H_2O})}$ $r_{H_2O} = \frac{k_2 K_{CO_2} (c_{CO_2} c_{H_2} - c_{H_2O} c_{CO} / K_2^{bq})}{(1 + K_{CO} c_{CO} + K_{CO_2} c_{CO_2}) (c_{H_2}^{1/2} + (K_{H_2O} / K_{H_2}^{1/2}) c_{H_2O})}$ $r_{CH_3OH}^* = \frac{k_3 K_{CO_2} (c_{CO_2} c_{H_2}^{3/2} - c_{CH_3OH} c_{H_2O} / c_{H_2}^{3/2} K_3^{bq})}{(1 + K_{CO} c_{CO} + K_{CO_2} c_{CO_2}) (c_{H_2}^{1/2} + (K_{H_2O} / K_{H_2}^{1/2}) c_{H_2O})}$	<p>Graaf G.H., 1988</p>
<p>483-513 К; 2.89-4.38 МПа</p>	$r = \frac{k_1' K_{CH} K_{H_2}^2 K_H^2 K_{CO} (p_{CO} p_{H_2}^2 - p_{CH_3OH} / K_{bq})}{K_{CH} K_{H_2}^{3/2} K_H^{3/2} K_{CO} p_{CO} p_{H_2}^{3/2} + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{H_2} p_{H_2}} +$ $+ \frac{k_1'' K_{H_2} K_H K_{CO_2} K_{CHO_2} [p_{CO_2} p_{H_2} - p_{CH_3OH} p_{H_2O} / K_{bq} p_{H_2}^2]}{K_{H_2}^{1/2} K_H^{1/2} K_{CO_2} K_{CHO_2} p_{CO_2} p_{H_2}^{1/2} + K_{CO_2} p_{CO_2}^2 + K_{H_2O} p_{H_2O}^3}$	<p>McNeil M.A., 1989</p>
<p>483-563 К; 1-4 бар</p>	$r_+ = K_{-11} K_5^{-3/2} K_8^{-1} K_9 K_{10} K_{11} \left(\frac{P_{H_2}}{P_0} \right)^{3/2} \left(\frac{P_{CO_2}}{P_0} \right) \theta^2$ $r_- = K_{-11} K_5^{-3/2} K_8^{-1} K_9 K_{10} K_{11} \frac{1}{K_G} \frac{P_{CH_3OH} P_{H_2O}}{P_{H_2}^{3/2} P_0^{1/2}} \theta^2$	<p>Askgaard T.S., 1995</p>
<p>453-553 К; 15-51 бар</p>	$r_{MeOH} = \frac{K_{5a}' K_2' K_3 K_4 K_{H_2} p_{CO_2} p_{H_2} [1 - (1/K^*) (p_{H_2O} p_{CH_3OH} / p_{H_2}^3 p_{CO_2})]}{(1 + (K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2}) (p_{H_2O} / p_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O}})^3}$ $r_{RWGS} = \frac{K_1' p_{CO_2} \left[-K_3^* (p_{H_2O} p_{CO} / p_{CO_2} p_{H_2}) \right]}{(1 + (K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2}) (p_{H_2O} / p_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O}})}$	<p>Froment G.F. иBussche K.M.V, 1996</p>

<p>473-548К; 4.9 МПа</p>	$R_M = \frac{k_M \{P(CO_2)P(H_2)\} - P(CH_3OH)P(H_2O) / [K_M P^2(H_2)]}{[1 + K_{CO_2} P(CO_2) + K_{H_2O} P(H_2O)]^2}$ $R_R = \frac{k_R \{P(CO_2) - P(CO)P(H_2O) / [K_R P(H_2)]\}}{1 + K_{CO_2} P(CO_2) + K_{H_2O} P(H_2O)}$	<p>Kubota T., 2001</p>
<p>473-513 К; 34-41 бар</p>	$r_{Me} = A_{Me} e^{\left(\frac{-E_{Me}}{RT}\right)} \frac{C_{CO_2} (C_{H_2} - C_{H_2eq})}{\left(1 + A_W e^{\left(\frac{R_W}{RT}\right)} C_{H_2O}\right)^2}$ $r_{Me} = A_{H_2O} e^{\left(\frac{-E_{H_2O}}{RT}\right)} \frac{C_{CO_2} - C_{CO_2eq}}{\left(1 + A_W e^{\left(\frac{R_W}{RT}\right)} C_{H_2O}\right)}$	<p>Šetinc M. и Levec J., 2001</p>
<p>513 К; 5.2 МПа</p>	$r = \frac{k_3 P_{H_2} \left(1 - \frac{P_m P_{H_2O}}{K_{p(m)} P_{H_2}^3 P_{CO_2}}\right)}{1 + K_{-2} P_{H_2O} + K_{-2} P_{H_2O} / (K_1 P_{CO_2})}$	<p>Розовский А. Я. и Lin G.I, 2003</p>
<p>523-553 К; 5 МПа</p>	$r_A = \frac{k_A K_{CO} K_{H_2}^2 K_{CH_3CO} (P_{CO} P_{H_2}^2 - P_{CH_3OH} / K_{PA})}{(1 + K_{CO} P_{CO})(1 + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O})}$ $r_B = \frac{k_B K_{CO_2} K_{H_2}^{0.5} (P_{CO_2} P_{H_2} - P_{CO} P_{H_2O} / K_{PB}) / P_{H_2}^{0.5}}{(1 + K_{CO} P_{CO})(1 + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O})}$ $r_C = \frac{k_C K_{CO_2} K_{H_2} K_{CH_3CO_2} (P_{CO_2} P_{H_2}^3 - P_{CH_3OH} P_{H_2O} / K_{PC}) / P_{H_2}^{0.5}}{(1 + K_{CO_2} P_{CO_2})(1 + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O})}$	<p>Lim H.W., 2009</p>

Хотелось бы отметить, что синтез метанола является одним из наиболее изученных процессов, в плане кинетики реакций. Рассматривая его, можно сделать выводы о развитии области в целом. Так при его изучении «обкатывались» новые методы анализа (н-р, метод меченных атомов), применяемые впоследствии для изучения кинетики различных процессов. Был выведен ряд закономерностей, относящихся к общехимической технологии. И хотя процесс достаточно хорошо описан, представляет простор для деятельности будущих исследователей. [4,8,12]

1.3. Технологический анализ производств метанола.

Существует два направления развития технологий промышленного синтеза метанола:

1) крупнотоннажное производство, при этом достигается минимальная себестоимость продукта. Используются отработанные технические решения обеспечивающие минимальное энергопотребление и высокую производительность.

2) малотоннажное производство, использующее побочные продукты различных производств в частности нефтяного попутного газа. Продукты переработки стараются использовать по месту производства. Себестоимость кранто превышает данный показатель крупнотоннажного производства.

Основными игроками рынка крупнотоннажных производств являются международные компании Linde, Casale, Uhde, Haldor Topsoe, Lurgi. Малотоннажное производство развивают локальные компании часто применяя оригинальные технологические решения. Для России это компании Метапроцесс, Энергосинтоп,

1.3.1. Технология Lurgi.

Компания Lurgi разработала технологию крупнотоннажного синтеза метанола под названием Megamethanol. Производительность единичного агрегата работающего по этой технологии составляет один миллион тонн чистого метанола в год. Это позволяет значительно снизить себестоимость. Сырьем является природный газ. Для получения синтез газа используется комбинация процессов неполного окисления метана, парового риформинга и автотермического риформинга. Для синтеза метанола используется двухступенчатая схема. Используются высокопроизводительный водоохлаждаемый реактор и газоохлаждаемый реактор. Также предусмотрен рецикл синтез-газа. Регулирование производительности осуществляется

температурой в водоохлаждаемом реакторе и сдвухами части синтез-газа из циркуляционного контура.

Стадия производства синтез-газа составляет больше чем 50 % стоимости капитальных затрат производства метанола. Таким образом, оптимизация этой стадии приводит к существенной выгоде в стоимости.

Обычный паровой риформинг экономически оправдано применять в маленьких и среднего размера заводах метанола, с максимальной производительностью единичного агрегата до 3000 тонн в день. Кислородный риформинг с частичным или полным окислением метана в сочетании с паровым позволяет преодолеть указанное ограничение по производительности.

Конфигурация процесса риформинга главным образом зависит от состава сырья для промышленности, который может варьироваться от легкого природного газа (почти 100%-ое содержание метана) к нефтеосновному газу. Цель состоит в том, чтобы произвести оптимальный синтез газа, характеризованный стехиометрическим числом, данным ниже:

$$\frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} = 2 - 2,1$$

Эффективное преобразование синтез-газа существенно для «низкостоимостного» производства метанола. Кроме того, оптимальная утилизация теплоты реакции дает преимущества в стоимости и энергоэффективности для завода в целом. Компания Lurgi давно освоила синтез метанола в водоохлаждаемых реакторах и использует эту конструкцию во всех своих проектах. Тепло реакции передается кипящей воде.

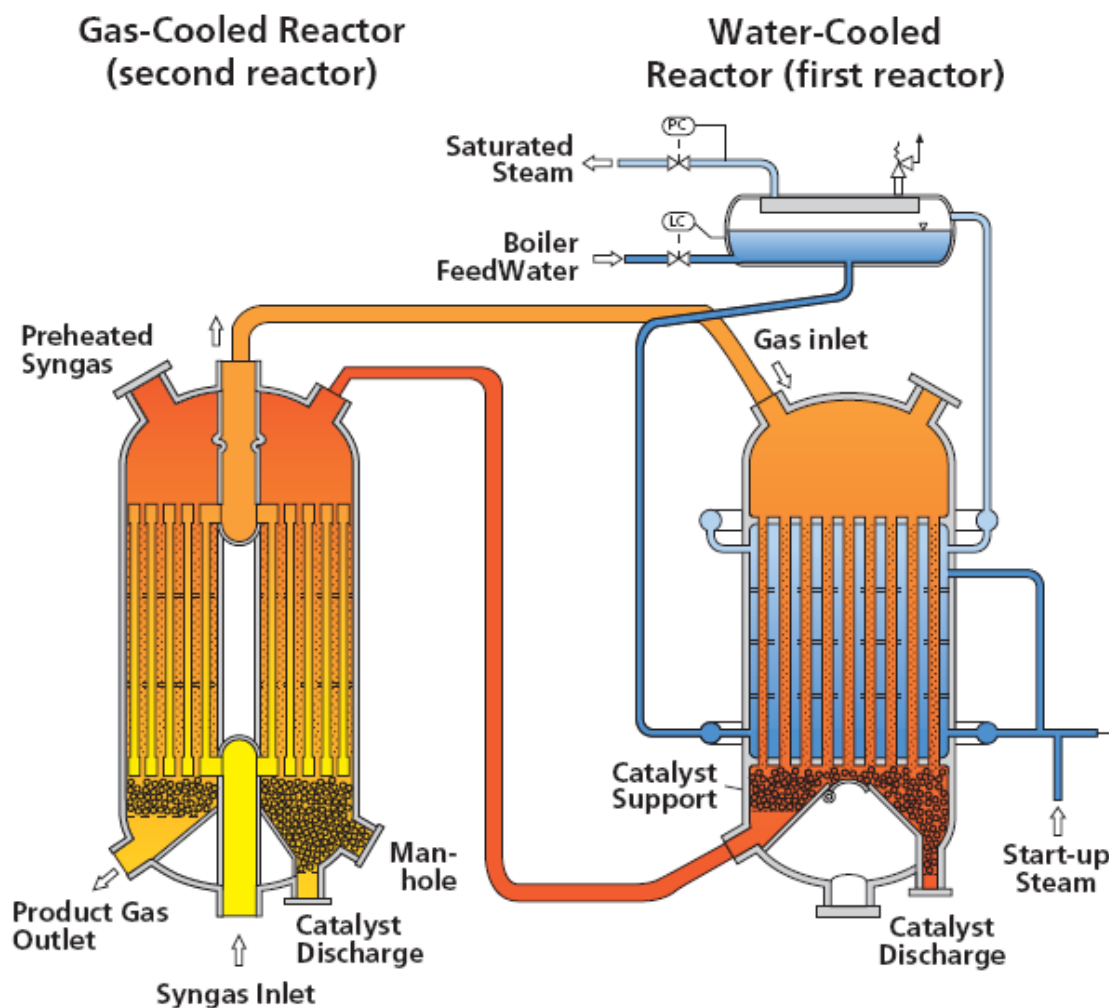


Рис. 1. Реакторный блок процесса Megamethanol

Компанией Lurgi разработан изотермический реактор трубчатой конструкции. Реактор может использоваться для охлаждения реакционного пространства как сжатую котловую воду, так и газовый поток. Трубное пространство заполнено катализатором. При использовании воды в качестве теплоносителя можно управлять теплосъемом при помощи давления кипения и кратности циркуляции воды. Конструкция обеспечивает хороший теплосъем и соответственно высокую производительность, минимизирует выход побочных продуктов. Данная конструкция реактора позволяет работать при высоких объемных скоростях реакционной смеси, что позволяет достичь высокой производительности, при использовании качественных медно-цинковых катализаторов.

В описываемой схеме используется комбинированный способ синтеза с двумя реакторами как показано на рисунке 1.

Первый реактор, изотермический реактор, достигает частичного преобразования синтез-газа в метанол в более высоких скоростях и более высоких температурах сопоставимых с схемами с единичным реактором синтеза метанола. Это приводит к существенному уменьшению размера охлаждаемого водой реактора по сравнению с обычным процессом, в то время как полученный пар доступен в более высоком давлении.

Метанол содержащий газ покидает первый реактор, поступает во второй по ходу реактор без предварительного охлаждения. В этом реакторе, холодный подпитывающий газ для первого реактора, распределенный по трубам поступает противотоком с реагирующим газом. Выделение тепла уменьшается ходу реакции во втором реакторе, и равновесная движущая сила синтеза метанола сохраняется по всей длине зоны катализатора. Большой преднагреватель входящего газа, обычно требуемый для синтеза в единичном охлаждаемом водой реактором заменен относительно маленьким преднагревателем.

Поскольку свежий синтез газ подавался только на первый реактор, никакие каталитические яды не достигают второго реактора. Отсутствие каталитических ядов и низкая рабочая температура приводят фактически к неограниченному сроку службы катализатора для реактора с газовым охлаждением.

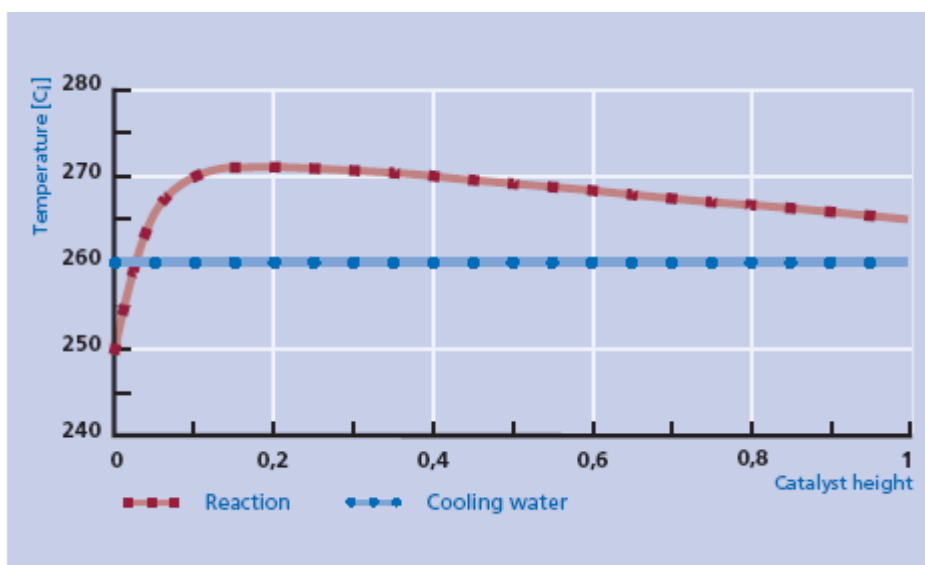


Рис. 2. Температурный профиль в водоохлаждаемом реакторе

Водоохлаждаемый реактор

Кроме того, контроль реакции также продлевает срок службы катализатора в охлажденном водой реакторе. Если выход метанола в охлаждаемом водой реакторе уменьшается в результате уменьшения активности катализатора, температура во входном потоке реактора с газовым охлаждением повысится в результате ускорений реакционной кинетики и, следовательно, достигается увеличенный выход продукта во втором реакторе.

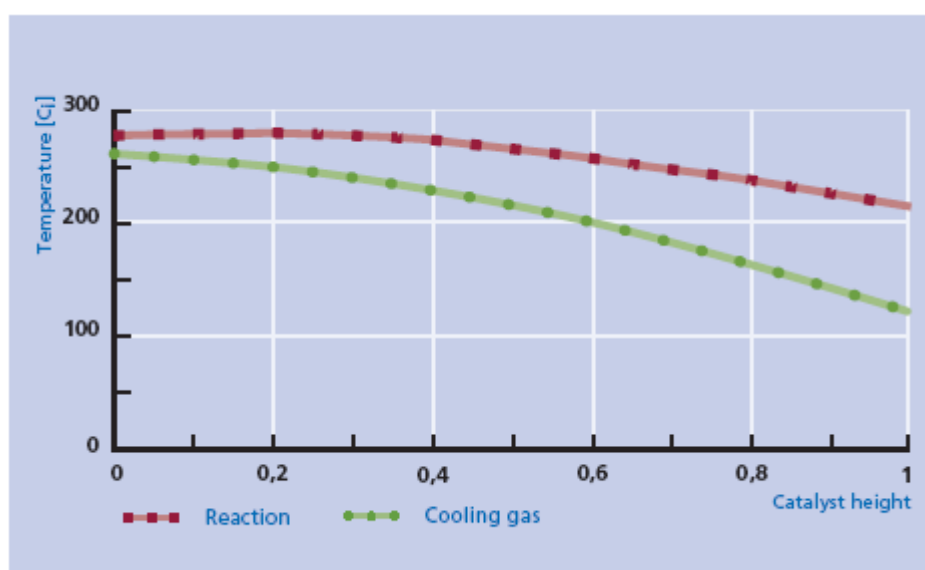


Рис. 3. Температурный профиль в газохлаждаемом реакторе

Охлаждаемый газом реактор.

После охлаждения и разделения прореагировавшего газа, метанол сырец выделяется в блоке дистилляции. В водородном восстановительном модуле, H_2 отделяется от прореагировавшего газа и отправляется на рецикл синтез-газа. Остающаяся богатая метаном газовая фракция используется как топливный газ.

Самые важные преимущества комбинированного синтеза:

-высокая эффективность конверсии синтез-газа. В той же самой конверсионной эффективности, соотношение в рецикле - приблизительно половина соотношения в единичном охлаждаемом водой реакторе.

-высокая энергетическая эффективность. Приблизительно 0,8 пара давлением 5-6 МПа на тонну метанола может быть создана в реакторе. Кроме того, существенная часть тепла может быть возвращена на выходе реактора с газовым охлаждением.

-низкая инвестиционная стоимость. Сокращение объема катализатора для охлаждаемого водой реактора, исключение большого преднагревателя подпитывающего газа и сохранение другого оборудования из-за малого рецикла, приводят к определенным сбережениям в стоимости приблизительно 40 % для цикла синтеза

- высокая производительность единичного агрегата. Заводы с мощностями 5000 тонн/день и выше могут быть построены. [3]

1.3.2 Технология Topsoe.

Решения Topsoe для производства метанола основаны на нескольких различных технологиях преобразования, которые могут быть объединены с различными конфигурациями синтеза метанола и с различными исполнениями блока дистилляции.

В секции синтеза метанола синтез-газ преобразуется в метанол-сырец, содержащий небольшие количества воды и побочных продуктов.

Процесс синтеза метанола Топсо предлагает оптимальную комбинацию стадий процесса, достигая привлекательных эксплуатационных затрат и конкурентоспособных расходов на строительство.

Обычно реактор кипящей воды (bwr) используется из-за его эффективности и легкости температурного контроля, но серия последовательных адиабатных реакторов или комбинации bwr и адиабатных реакторов также рассматриваются – особенно для больших мощностей. [4,15,16]

1.3.3 Технология Linde.

Изотермический реактор Linde - неподвижный полочный реактор, подходящий для эндотермических и экзотермических каталитических реакций с косвенным обменом высокой температуры.

Реакции в системах газ/газ, газ/жидкость и жидкость/жидкость могут быть проведены в реакторах подобного типа. Для того, чтобы охлаждать (соответственно нагревать), реактор может использовать теплоту газов и жидкостей так же и скрытую теплоту испарения(парообразования). Развитие реактора linde было особенно нацелено на экзотермические реакции и при паровом производстве.

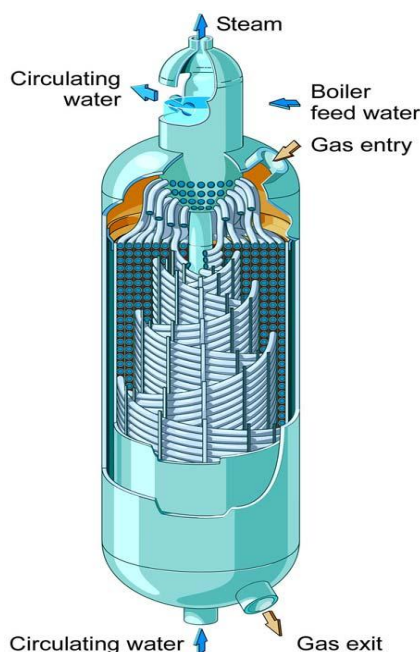


Рис. 4. Реактор Linde

Реактор применим, например, для следующих процессов в химической промышленности:

- Синтез метанола
- Преобразование конверсии
- Гидрирование
- Метанирование
- Восстановление серы clinsulf®
- Синтез Фишера-Тропша
- Этиленовый окисный синтез
- Синтез высших алкоholes

Температура в зоне реакции легко регулируется давлением образующегося пара. Очень интенсивный теплообмен в частицах катализатора достигнут перекрестным течением потоков, значительно уменьшающих требуемую теплообменную поверхность. Из-за гибкого расположения труб в связке, большие местные и временные температурные градиенты могут быть допустимы, таким образом возможны быстрые процедуры запуска и приостановки.

Изотермический реактор linde имеет наибольший объем катализатора в реакторном объеме для изотермических реакторов. В течение загрузки катализатора, связка труб ограничивает свободное падение частиц катализатора. Поэтому их физическое повреждение минимизировано. Производительность синтеза метанола, в зависимости от условий процесса, до 4 000 т/день достижима. [5]

1.4 Производство метанола на малотоннажных установках.

Среди известных российских компаний по производству мини-установок известна компания Метапроцесс.

В качестве альтернативы сжигания попутного газа в настоящее время, кроме прочих, существует два высокорентабельных способа утилизации.

1. Метанол для потребления на месте добычи

2. GTL

- синтетическая нефть
- синтетическая нефть + дизельное топливо
- фракционированные продукты синтеза

Принципиальная схема производства метанола выглядит следующим образом. Газовая смесь сжимается до 2-3 МПа и очищается от сернистых соединений. Стадия получения синтез-газа выполнена по схеме парового риформинга. При температуре 800-900°C на никельсодержащем катализаторе происходит паровая конверсия углеводородов. Полученный синтез-газ состоит в основном из CO и H₂. Далее утилизируется тепло технологического газа, осуществляется сжатие потока и непосредственно синтез целевого продукта.

1.5. Возможности оптимизации процесса синтеза.

Значение метанола как основного полупродукта химической промышленности обусловлена с одной стороны широким спектром его применения, с другой возможностью его получения из различных источников сырья. При этом в процессе производства получается чистый продукт с определенными свойствами. Также стоит отметить, что существующие технологии позволяют строить установки различных мощностей от малотоннажных, для локальной переработки нефтяного попутного и биогаза, до единичных крупнотоннажных агрегатов, с годовым выпуском метанола до 1,5 миллионов тонн. Что позволяет получать метанол в логистически выгодных условиях с минимальными затратами ресурсов и энергии на единицу продукции.

Большая часть производств метанола использует схожие технологии. Традиционно технологическая схема включает следующие стадии:

- получение синтез-газа (риформинг)
- компримирование синтез-газа
- синтез метанола

- выделение и очистка метанола

Аппаратурное оформление стадии получения синтез-газа зависит от сырья. Это может быть паровой, углекислотный, кислородный риформинг природного и попутного газов или газификация твердого топлива. Компримирование осуществляется чаще всего при помощи турбокомпрессоров, турбины которых питает пар полученный на стадии риформинга. Технологически стадии синтеза чаще всего построена по рециркуляционному принципу. То есть через проточный реактор пропускается циркуляционный поток синтез-газа. После реактора от газа отделяется метанол-сырец. Отработанный циркуляционный газ смешивается со «свежей» порцией синтез-газа со стадии риформинга и направляется на вход в реактор. На полках реактора реализуется адиабатический режим. Тепло реакции может сниматься межполочным теплообменным оборудованием или поглощаться холодным синтез-газом, подаваемым по байпасам между полками реактора. Полученный метанол-сырец очищается обычно методом ректификации. В зависимости от условий течения процесса и используемого катализатора может варьироваться содержание примесей. Для их выделения применяются схемы с несколькими ректификационными колоннами. Подобные схемы обеспечивают максимальное ресурсосбережение, так как сырье многократно приводится в контакт с катализатором. Доля сдувок, сбрасываемых на факел, незначительна.

Синтез газ состоит из водорода, оксидов углерода, непрореагировавших углеводородов и инертных компонентов (азот, аргон, гелий). Содержание оксидов углерода может варьироваться в широких пределах, до 25%об. суммарно. Водорода обычно несколько большее. Но из-за использования рециркуляционной схемы, содержание оксидов углерода в смеси поступающей в реактор невелико и обычно не превышает 7%об. Водород накапливается в циркуляционном газе до сверхстехиометрических значений, порядка 70%об.. Значительную часть рециркуляционного потока занимает метан и инертны (до 30%об.).

Все современные производства метанола используют катализатор основными компонентами которого являются оксиды меди, алюминия и цинка. Проведены ряд исследования по изучению механизма взаимодействия сырьевых компонентов с поверхностью. Общеизвестно что каталитической активностью обладают атомы меди, расположенные в дефектах кристаллической решетки. Также изучается роль циркония в качестве замены цинку. Катализаторы, содержащие цирконий менее подвержены дезактивации и термически более стойки. В целом составы всех используемых в промышленности катализаторов достаточно близки.

Стадия синтеза представляет большой интерес с точки зрения интенсификации технологии в целом. Исходя из данных по кинетике процесса и факторов, влияющих на термодинамическое равновесие реакции синтеза метанола, можно сделать вывод о возможности нескольких путей модернизации технологического оформления современных производств. Среди них:

1. Частичный вывод продуктов реакции после стадии синтеза конденсационными или адсорбционными методами
2. Оптимизация рециркуляционного потока путем вывода остаточного продукта, сокращения расхода потока, перераспределением сдувок
3. Введение в рециркуляционную схему предреактора на свежем потоке газа.

Использование данных приемов позволит значительно повысить производительность и энергоэффективность агрегатов синтеза метанола.

2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Описание технологической схемы агрегата синтеза метанола агрегата М-450 ООО "ТОМЕТ"

2.1.1. Гидросероочистка природного газа.

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

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

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

Природный газ нагревается в теплообменник E-1716 и в блоке теплообменной аппаратуры печи риформинга. Далее смешивается с ABC из сети завода или частью продувочных газов.

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

2.1.2 Получение синтез-газа.

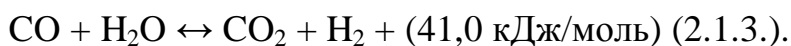
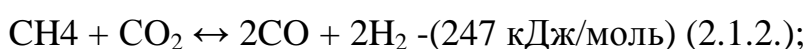
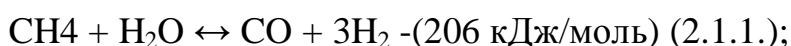
Обессеренное сырье с температурой 380-420°С и давлением 1,2 – 3,4 МПа сначала смешивается с паром среднего давления, предварительно перегретым в БТА печи до температуры 550 - 700°С, затем с диоксидом углерода, поступающим от компрессора CO₂ J-1501.

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

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

Зона катализа обогревается дымовыми газами. Горелки пространственно размещены между вертикальными каталитическими трубами, таким образом, чтобы факельные струи не вызывали эрозии конструктивных элементов печи.

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



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

- 1 Подогреватель сырьевой смеси
- 2 Подогреватель пара процесса
- 3 Высокотемпературный (ВТ) подогреватель котловой вода
- 4 Подогреватель пара высокого давления (ВД)
- 5 Подогреватель смеси природного и продувочного газов, перед подачей в реактор гидросероочистки
- 6 Низкотемпературный (НТ) подогреватель котловой воды
- 7 Подогреватель топливной смеси перед подачей на горелки печи

Тепло реакции используется для получения пара высокого давления в котлах-утилизаторах E-1715 A/B/C, для обогрева куба колонны в кипятильнике E-1305 .

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

2.1.3 Синтез метанола.

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

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

После циркуляционной ступени J-1101 смесь синтез-газов с температурой 60 - 80°C и давлением 9,66 – 10,24 МПа поступает на стадию синтеза метанола в технологическую систему реактора синтеза метанола R-1101.

Образование метанола протекает по обратимой экзотермической реакции:
$$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + 110,8 \text{ кДж/моль (2.1.5.)}$$

В результате побочных превращений при синтезе метанола образуются следующие примеси:

- метан
- диметиловый эфир
- спирты
- органические кислоты
- сложные эфиры
- альдегиды
- кетоны
- амины
- насыщенные парафиновые углеводороды

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

Повышение давления выгодно с точки зрения благоприятного смещения равновесия реакции (2.1.5.), но при этом растут энергозатраты на компремирование и кап. затраты по изготовлению и содержанию оборудования высокого давления.

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

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

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

Повышение соотношения $H_2:CO$ в синтез газе циркуляции от 2 до 4,5 увеличивает производительность агрегата метанола, увеличение соотношения $H_2:CO$ с 4-5 до 10-12 снижает объемную скорость и производительность реактора.

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

- значительное увеличение срока пробега катализатора;
- стабильность технологического режима процесса;
- повышение селективности синтеза и снижение карбонильной коррозии оборудования.

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

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

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

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

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.

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

Газовая смесь выходящая из реактора поступает в воздушный конденсатор метанола-сырца 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 всас циркуляционной ступени компрессора J-1101 с температурой 30 - 50°C и давлением 9,66 – 9,9 МПа (99,6 - 99,0 кгс/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 - 4,0 Мпа (7,0 – 40,0 кгс/см²) на стадии гидросероочистки и конверсии метана.

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 0,3 МПа (3,0 кгс/см²) 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 P-1307 А/В на питание колонны отгонки легких фракций V-1302.

Для нейтрализации кислот, омыления аминов и карбониллов в питание 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 Е-1303.

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

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

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

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

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

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

Кубовая вода откачивается насосами Р-1304 А/В, предварительно охлаждаясь в теплообменнике Е-1302 до не более 60°C, нагревая питание колонны V-1302, в ХЗК предприятия.

2.1.4 Теплоэнергетическая схема производства метанола.

Пар высокого давления (ВД), выработанный в котлах утилизаторах стадии конверсии метана после пароперегревателя

БТА с давлением 10,7 – 11,45 МПа и температурой 350 - 420°С используется в качестве рабочего тела на турбине компрессора синтез-газа JT-1101.

Обратный пар от турбины выдается в систему пара среднего давления (СД).

На турбинах конденсационного типа питательных насосов РТ-1704 А/В и компрессора CO₂ JT-1501 используется пар среднего давления (СД).

Когда турбина компрессора синтез-газа не работает, потребность в паре СД обеспечивается редуцированием пара ВД или путем приема данного пара из сети предприятия.

Пар низкого давления (НД) используется в качестве теплоносителя в кипятильнике колонны отгонки метанола-ректификата Е-1304, как рабочее тело на эжекторах конденсаторов паровых конденсационных турбин, для деаэрации питательной воды, подогрева сырьевого и топливного природного газа в теплообменниках Е-1716 и Е-1719 соответственно, как теплоноситель и стриппинг-агент в отпарной колонне конденсата процесса V-1705, в змеевиках обогрева оборудования и для технических нужд цеха метанола.

Регламентируемую температуру и насыщение пара НД обеспечивают впрыском питательной воды в пароохладители РОУ 40/7 и РОУ на выдаче пара стадии синтеза метанола от паросборника V-1101 А/В в сеть пара НД.

Питательная котловая вода для выработки паров и впрыска на РОУ, подается насосом котловой воды ВД Р-1704 А/В из деаэратора V-1708.

Для обеспечения регламентируемого качества вырабатываемого пара, а также снижения интенсивности загрязнения и коррозии поверхностей нагрева в питательную воду дозируют соответствующие реагенты (трилон Б, гидразингидрат, аммиак). Шлам от нижних точек котлов утилизаторов постоянно выводится в сепаратор V-1704 и далее по уровню в сепараторе сбрасывается в ХЗК предприятия. Пар вторичного вскипания из сепаратора V-1704 выдается в цеховой коллектор пара НД.

В нормальном режиме агрегат выдает избыток пара СД в сеть предприятия, при переходных режимах производят прием пара СД из сети предприятия для обеспечения потребностей стадии конверсии метана.

2.1.5 Хранение метанола.

Метанол-сырец и органические дренажи от стадий синтеза и ректификации направляются в резервуар некондиционного метанола Е-16 склада метанола, имеющий объем 2000 м³, что эквивалентно выработке метанола-сырца за 24 часа при нагрузке 100 % от проектной.

Кондиционный метанол из отделения ректификации накапливается в контрольных резервуарах метанола-ректификата Е-1/1, Е-1/2 склада метанола объемом по 2000 м³ каждый, откуда после усреднения и анализа он передается в основные резервуары товарного метанола Е-18/1, Е-18/2 и Е-2 склада метанола.

Хранилища Е-18/1, Е-18/2 объемом 10000 м³ каждое и хранилище Е-2 объемом 20000 м³ предназначены для сертификации, хранения и отгрузки товарного метанола.

Метанол неудовлетворительного качества стадии ректификации и склада метанола перекачивается в хранилище Е-16 и повторно перерабатывается в отделении ректификации.

2.1.6 Система топливного газа.

Продувочный газ контура синтеза метанола обеспечивает значительную часть потребности системы топлива стадии конверсии метана.

Баланс топлива дополняется природным газом, легкими фракциями стадий выделения и ректификации метанола, а также сивушным маслом стадии ректификации.

2.1.7 Система факельной установки.

Система состоит из сбросного коллектора, сепаратора и факела.

Газовый конденсат продувочного потока на факел предварительно отделяется в сепараторе V-1710.

Далее сбросные газы поступают на факел Н-1703 и подвергаются термическому обезвреживанию путем сжигания.

Для предотвращения образования взрывоопасной смеси в объеме системы факельной установки предусматривается постоянная подача азота в сбросной коллектор и в лабиринтное уплотнение факела, так же на лабиринтное уплотнение предусмотрена подача природного газа. [9]

2.2. Особенности применяемых реакторов и технологий синтеза метанола

Все современные способы синтеза метанола основаны на применении двух типов реакторов: адиабатического и изотермического. Адиабатические реакторы отличаются простотой конструкции и обслуживания, но отличаются низкой удельной производительностью и не оптимальностью условий проведения реакции, из-за неблагоприятной термодинамики процесса. Тепловой эффект полностью идет на нагрев реакционной смеси. Равновесие реакции смещается влево при повышении температуры компонентов синтез-газа. Изотермические обладают существенным преимуществом – возможностью создания однородного без градиентного теплового поля в зоне реакции, что позволяет повысить удельную производительность объема катализатора и тем самым достичь повышенного выхода продукта за один проход. Вместе с тем изотермические реакторы имеют сложную конструкцию, что затрудняет его обслуживание. Также наличие развитой теплообменной поверхности приводит к увеличению размеров реактора и росту гидравлического сопротивления слоя.

Принцип организации технологической цепочки синтеза метанола также связан с типом эксплуатируемого реактора. Так при выборе изотермического реактора предпочтительным является «проточный» принцип. То есть в реактор поступает синтез-газ с высоким содержанием основных сырьевых компонентов (оксидов углерода и водорода). Высокая производительность

реактора и возможность контроля температуры позволяет провести реакцию достаточно полно. Выходящий из реактора газ содержит небольшие количества сырья и организация рецикла в этом случае неэффективна. Остаточный синтез-газ состоит в основном по большей части из метана и инертных синтеза, и может быть отправлен на стадию риформинга для конверсии. Адиабатический реактор хорошо подходит для схем с рециркуляцией смеси. Обычно в реактор поступает смесь свежего и рециркуляционного газа. Концентрации сырьевых компонентов невысоки, так как невозможно управлять температурой потока в зоне реакции. Высокие концентрации сырья приведут к интенсивному течению реакции синтеза, тепловой эффект которой значителен. Чрезмерное повышение температуры пагубно сказывается на каталитических свойствах активных центров катализатора, приводит к ускоренному старению, а также может спровоцировать протекание еще более экзотермичных побочных реакций, например, реакции метанирования. Соответственно для нормального функционирования схем с адиабатическим реактором характерны низкие концентрации как сырья, так и продуктов реакции. Данная схема позволяет добиться максимального ресурсосбережения. Так как смесь, вышедшая из реактора, после отделения продуктов и сброса части инертных на факел, смешивается со свежим сырьевым потоком и подается обратно в реактор, тем самым обеспечивается высокая степень переработки сырья.

2.3. Описание объекта расчета и применяемой технологии.

Объектом расчёта является агрегат синтеза метанола М-450 Methanol Casale, который эксплуатируется ООО «ТОМЕТ». Производительность по метанолу составляет 450 тыс. тонн/год. Схема синтеза построена по рециркуляционному принципу. Синтез осуществляется в горизонтальном реакторе в корпусе которого расположены 4 реакционные зоны, заполненные катализатором. Между реакционными зонами смонтировано теплообменное оборудование для утилизации тепла реакции. Фактически горизонтальный

реактор представляет собой каскад реакторов выполненных в общем корпусе. Это снижает металлоемкость конструкции, но накладывает определенные технологические ограничения ввиду жесткой связи между зонами.

Общая технологическая принцип производства построен следующим образом. Исходная смесь, полученная по технологии пароуглекислотного риформинга из метана, подается при объемной скорости до 10000ч^{-1} в реактор синтеза. Газ содержит окислы углерода и водород. На медноцинкалюминиевом катализаторе при температуре $220-285^{\circ}\text{C}$ и давлении 10 МПа протекает реакция синтеза метанола. Примерный состав синтез-газа со стадии риформинга выглядит следующим образом: водород – 65-75%, аргон до 1%, азот до 2%, метан до 3,6%, оксид углерода 10-19%, диоксид углерода 3-10%. Свежий газ смешивается с циркуляционным газом и направляется в реактор синтеза. Соотношение по катализатору между реакционными зонами выглядит следующим образом 1,4:1:1,2:1,1. Принципиальная схема синтеза приведена на рисунке 5.

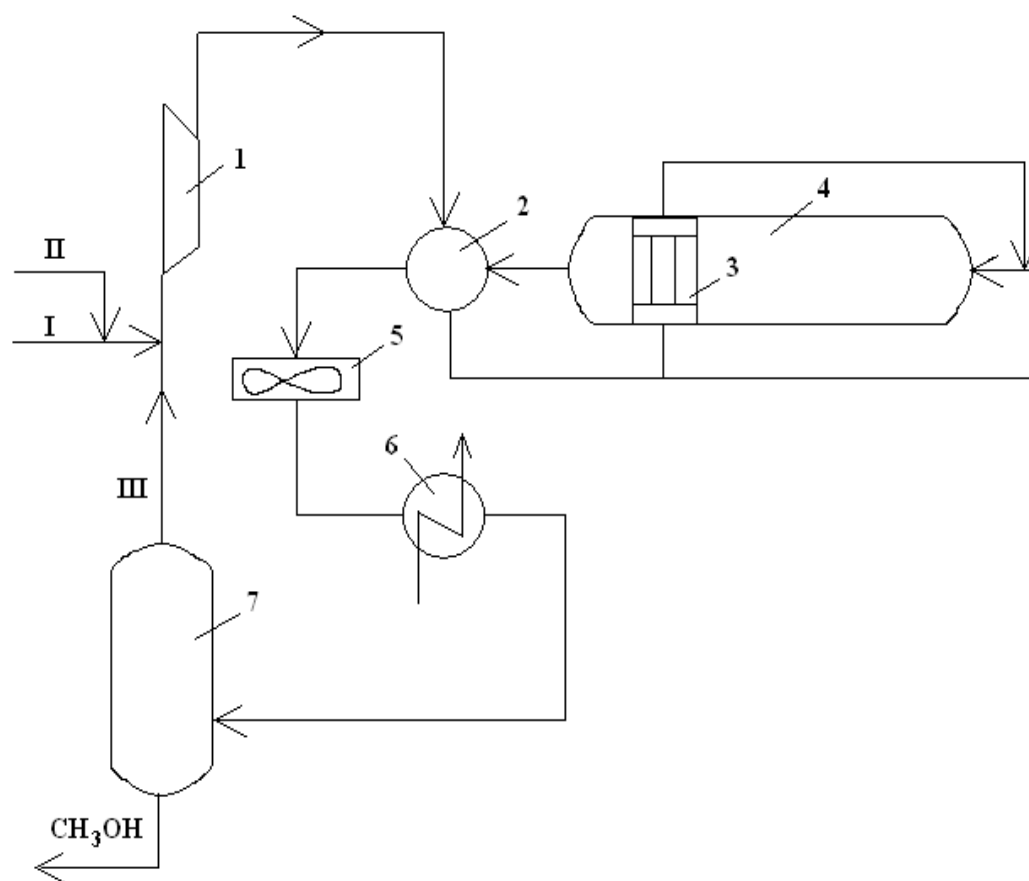


Рис. 5. Принципиальная схема технологического процесса, где 1-компрессор синтез-газа, 2-выносной теплообменник, 3- встроенный теплообменник, 4- реактор синтеза метанола, 5- воздушный конденсатор, 6- водный конденсатор, 7- сепаратор метанола сырья; I - свежий синтез-газ со стадии риформинга II – поток диоксида углерода, III – поток циркуляционного газа

В качестве катализатора синтеза метанола использовали продукт в виде цилиндрических таблеток диаметром 5.2 мм и высотой 5,4 мм, имеющих состав, масс. %: CuO - 64; ZnO - 24; Al₂O₃-10; HgO - 2. Его загрузка по зонам реактора (по ходу следования синтез - газа) составила, м³:

Первая - 29.8; вторая - 21,6; третья - 23.8; четвертая - 23.8.

3. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Расчет материального баланса существующего реактора.

Процесс превращения синтез-газа в метанол осуществляется в многослойном горизонтальном реакторе, производительностью до 450,0 тыс.т./год. Блок включает четыре каталитических слоя с промежуточным отводом тепла с помощью встроенного теплообменника и двумя котлами-утилизаторами. Функциональную схему такого реактора можно представить в следующем виде (рис 5.2.):

- блок каталитического превращения синтез-газа;
- блок теплообмена.

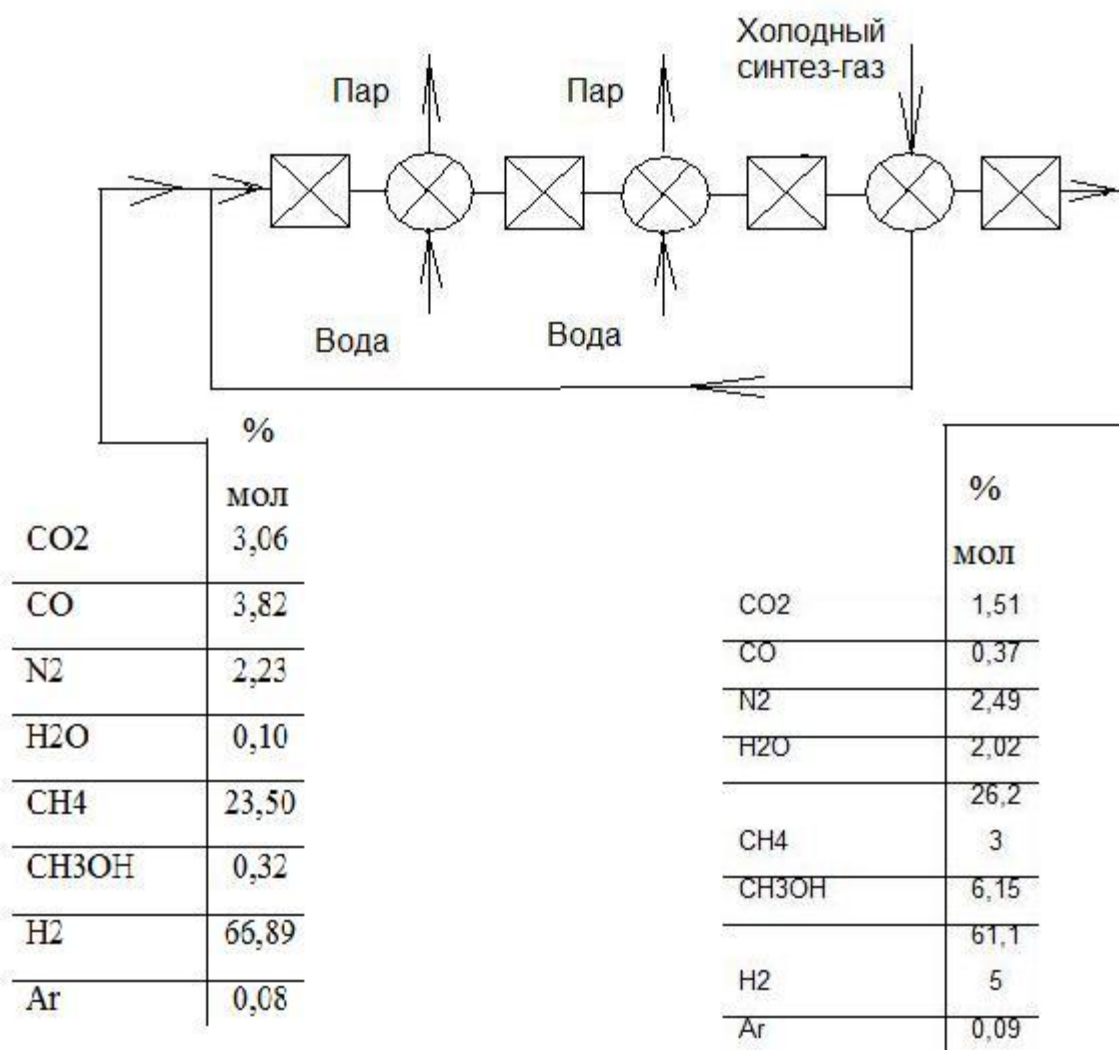


Рис. 6. Функциональная схема реактора синтеза метанола

Было проведено исследования по изменению количественного состава синтез-газа, проходящего через полки реактора и введения новых сырьевых

потоков для смещения термодинамического равновесия. На основании кинетических уравнений реакций, предложенных А.Я. Розовским в работе [4], была составлена математическая модель в программе «Mathcad».

Кинетическая модель реакции $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 - \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$

$$\varphi_1 = 1 - \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}} * P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{P1} * P_{\text{CO}_2} * P_{\text{H}_2}^3} \quad (5)$$

$$\varphi_1 = 1 - \frac{P_{\text{CO}} * P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{P2} * P_{\text{CO}_2} * P_{\text{H}_2}} \quad (6)$$

$$W_1 = \frac{k_1 * P_{\text{H}_2} * P_{\text{CO}_2} * \varphi_1}{P_{\text{CO}_2} + K_2 * P_{\text{CO}_2} * P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (7)$$

$$W_2 = \frac{k_2 * P_{\text{H}_2} * P_{\text{CO}_2} * \varphi_2}{P_{\text{CO}_2} + K_2 * P_{\text{CO}_2} * P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (8)$$

$$W_1 = \frac{k_1 * P_{\text{H}_2} * \varphi_1}{1 + K_2 * P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (9)$$

$$W_2 = \frac{k_2 * P_{\text{H}_2} * \varphi_2}{1 + K_2 * P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (10)$$

$$W_1 = \frac{k_1 * P_{\text{H}_2} * P_{\text{CO}_2} * \varphi_1}{P_{\text{CO}_2} + K_2 * P_{\text{CO}_2} * P_{\text{H}_2\text{O}} + K_1 * P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (11)$$

Кинетическая модель реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 + \text{H}_2$

$$W_2 = \frac{k_2 * P_{\text{H}_2} * P_{\text{CO}_2} * \varphi_2}{P_{\text{CO}_2} + K_2 * P_{\text{CO}_2} * P_{\text{H}_2\text{O}} + K_1 * P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (12)$$

Коэффициенты коррекции рассчитываются по уравнениям (13), (14).

$$\varphi_1 = 1 - \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}} * P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{P1} * P_{\text{CO}_2} * P_{\text{H}_2}^3} \quad (13)$$

$$\varphi_1 = 1 - \frac{P_{\text{CO}} * P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{P2} * P_{\text{CO}_2} * P_{\text{H}_2}} \quad (14)$$

Анализ рассмотренной модели показывает, что в нее входит один плохо определенный параметр K_1 , наблюдаемая скорость реакции от которого слабо зависит от его значения и член $K_1 * P_{H_2O}$ может быть опущен.

В итоге математическая модель будет иметь вид:

$$W_1 = \frac{k_1 * P_{H_2} * P_{CO_2} * \varphi_1}{P_{CO_2} + K_2 * P_{CO_2} * P_{H_2O}} \quad (15) \quad W_2 = \frac{k_2 * P_{H_2} * P_{CO_2} * \varphi_2}{P_{CO_2} + K_2 * P_{CO_2} * P_{H_2O}} \quad (16)$$

Также можно сократить P_{CO_2} , т.к. он содержится и в числителе и знаменателе дробей.

$$W_1 = \frac{k_1 * P_{H_2} * \varphi_1}{1 + K_2 * P_{H_2O}} \quad (17) \quad W_2 = \frac{k_2 * P_{H_2} * \varphi_2}{1 + K_2 * P_{H_2O}} \quad (18)$$

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

$$W_{CO_2} : -\frac{k_1 * P_{H_2} * \varphi_1}{1 + K_2 * P_{H_2O}} + \frac{k_2 * P_{H_2} * \varphi_2}{1 + K_2 * P_{H_2O}} \quad (19)$$

$$W_{H_2} : -\frac{3 * k_1 * P_{H_2} * \varphi_1}{1 + K_2 * P_{H_2O}} + \frac{k_2 * P_{H_2} * \varphi_2}{1 + K_2 * P_{H_2O}} \quad (20)$$

$$W_{CO} : -\frac{k_2 * P_{H_2} * \varphi_2}{1 + K_2 * P_{H_2O}} \quad (21)$$

$$W_{H_2O} : -\frac{k_2 * P_{H_2} * \varphi_2}{1 + K_2 * P_{H_2O}} + \frac{k_1 * P_{H_2} * \varphi_1}{1 + K_2 * P_{H_2O}} \quad (22)$$

$$W_{CH_3OH} : \frac{k_1 * P_{H_2} * \varphi_1}{1 + K_2 * P_{H_2O}} \quad (23)$$

Начальные концентрации веществ могут быть приведены к парциальным давлениям через матрицу начальных значений.

Матрица кинетических уравнений принимает вид:

$$D(t, C) := \begin{bmatrix} -\frac{k_1 * P_{H_2} * \varphi_1}{1 + K_2 * P_{H_2O}} + \frac{k_2 * P_{H_2} * \varphi_2}{1 + K_2 * P_{H_2O}} & \text{CO}_2 \\ -\frac{3 * k_1 * P_{H_2} * \varphi_1}{1 + K_2 * P_{H_2O}} + \frac{k_2 * P_{H_2} * \varphi_2}{1 + K_2 * P_{H_2O}} & \text{H}_2 \\ -\frac{k_2 * P_{H_2} * \varphi_2}{1 + K_2 * P_{H_2O}} & \text{CC} \\ -\frac{k_2 * P_{H_2} * \varphi_2}{1 + K_2 * P_{H_2O}} + \frac{k_1 * P_{H_2} * \varphi_1}{1 + K_2 * P_{H_2O}} & \text{H}_2\text{O} \end{bmatrix}$$

Константы скоростей реакций взяты из работы [6].

В уравнения входят параметры, зависящие от температуры (K, кр...). Начальная температура реакции известна $t=220$ C. Реактор в котором проводится процесс – адиабатический, значит изменение температуры смеси при прохождении слоя катализатора будет зависеть от количества образовавшегося продукта (от суммарного тепла реакции). Все тепло реакции будет расходоваться на нагревание смеси. Для описания этого процесса необходимо составить уравнение теплового баланса.

$$Q_{\text{реакции}} = Q_{\text{физическое тепло смеси}}$$

$$Q_{\text{реакции}} = G_{\text{обр.метанола}} * q_{\text{реакции}}$$

$$Q_{\text{физическое тепло смеси}} = G_{\text{смеси}} * C_{\text{ср}} * T$$

Отсюда можно найти температуру:

$$T = G_{\text{обр.метанола}} / (G_{\text{смеси}} * C_{\text{ср}})$$

Пределы интегрирования этой модели по времени проведены с определенным количеством интервалов разбиения.

По данной модели был проанализирован существующий процесс, выведены закономерности его осуществления для каждой полки реактора и проанализированы возможности смещения термодинамического равновесия в ходе реакций на полках в сторону образования метанола. Параметры синтез-газа, входящего в реактор принимались в соответствии с их проектными значениями.

Таблица 2 - Выход метанола по каждой катализаторной зоне

№ полки	Процент выхода по полкам от общего , %
1	52,8784
2	23,5608
3	14,13648
4	9,424321

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

С целью проверки адекватности модели были проведены прямые расчеты известных результатов базового варианта. Данные о составе газа, выходящего из колонны синтеза в базовом режиме работы реактора совпадают с данными, полученными расчетным путем, что свидетельствует о том, что методика расчета была выбрана верно и предложенная математическая модель достаточно точно позволяет осуществлять варианты других расчетов (Таблица 3).

Таблица 3 - Сравнительная таблица концентраций веществ на выходе из колонны синтеза

Компонент	Опытные данные	Расчетные данные
	% мол	% мол
CO ₂	1,51	1,17
CO	0,37	0,29
N ₂	2,49	2,59
H ₂ O	2,02	1,82
CH ₄	26,23	27,1
CH ₃ OH	6,15	5,91
H ₂	61,15	61,06
Ar	0,09	0,09

Для однозначного определения состояния системы (синтез-газ в реакторе синтеза метанола) необходимо записать систему уравнений, описывающих материальный и тепловой баланс в заданных условиях. Объектом исследования выбрана катализаторная полка горизонтального реактора синтеза метанола. Известны концентрации реагентов, давление, температура на входе в реактор. Поставлена цель определить концентрации реагирующих и полученных веществ, а также их температуру при прохождении смесью любого слоя реактора. Зная изменение температуры можно вносить изменения в константы скорости реакции, входящие в уравнения материального баланса.

Были проведены расчеты существующего производства метанола, путем модернизации отделения синтеза. Исследование опиралось на использовании программы «Технолог». С помощью нее был проанализирован существующий процесс, выведены закономерности его осуществления для каждой полки реактора. Параметры синтез-газа, входящего в реактор принимались в соответствии с их проектными значениями, приведенными в таблицах 4,5,6:

Таблица 4 - Параметры свежего синтез-газ на всасе 1-ой ступени компрессора синтез газа

Компонент	Характеристики				
	% мол	Расход (кмоль/ч)	Молярная масса	Расход (кг/ч)	% масс
CO ₂	9,12	614,67	44,00	27045,38	36,21
CO	17,90	1206,90	28,00	33793,18	45,25
N ₂	0,30	20,39	28,00	570,83	0,76
H ₂ O	0,36	23,97	18,00	431,40	0,58
CH ₄	3,24	218,59	16,00	3497,49	4,68
CH ₃ OH	0,00	0,00	32,00	0,00	0,00
H ₂	69,07	4656,38	2,00	9312,76	12,47
Ar	0,01	0,80	38,00	30,23	0,04
Сумма		6741,69		74681,26	

Таблица 5 - Параметры синтез-газа на входе в колонну синтеза

Компонент	Характеристики				
	% мол	Расход (кмоль/ч)	Молярная масса	Расход (кг/ч)	% масс
CO ₂	3,06	1054,51	44,00	46398,63	16,23
CO	3,82	1316,95	28,00	36874,69	12,90
N ₂	2,23	769,56	28,00	21547,65	7,54
H ₂ O	0,10	35,27	18,00	634,94	0,22
CH ₄	23,50	8103,16	16,00	129650,57	45,36
CH ₃ OH	0,32	109,44	32,00	3502,22	1,23
H ₂	66,89	23064,46	2,00	46128,91	16,14
Ar	0,08	28,17	38,00	1070,51	0,37
Сумма		34481,54		285808,13	100,00

Таблица 6 - Параметры синтез-газа на выходе из колонны синтеза

Компонент	Характеристики				
	% мол	Расход (кмоль/ч)	Молярная масса	Расход (кг/ч)	% масс
CO ₂	1,51	466,78	44,00	20538,27	7,19
CO	0,37	112,99	28,00	3163,85	1,11
N ₂	2,49	769,55	28,00	21547,41	7,54
H ₂ O	2,02	623,00	18,00	11214,00	3,92
CH ₄	26,23	8103,17	16,00	129650,78	45,36
CH ₃ OH	6,15	1901,13	32,00	57300	21,29
H ₂	61,15	18893,38	2,00	37786,76	13,22
Ar	0,09	28,18	38,00	1070,81	0,37
Сумма		30898,19		285808,20	

При помощи указанного программного обеспечения были выведены степени неравновесности основных реакций в каждом слое катализатора для существующего процесса. Параметры полученного синтез-газа приведены в таблице 6. Полученные данные были проверены путем решения системы уравнений, отражающих кинетику процесса в среде MathCAD и ТЕХНОЛОГ согласуются. Данные по материальному балансу и некоторым другим параметрам процесса приведены в таблицах 7,8.

Таблица 7 - Показатели работы реактора синтеза метанола

Наименование	Значение
Суммарный выход метанола, кг/ч	57300
Суммарный выход воды, кг/ч	11214,00
Концентрация метанола-сырца, % масс	84,44
Недостаток водорода, кмоль/ч	-
Объем смеси	692119,4
Средняя молярная масса смеси на входе, г/моль	9,28
Масса смеси, кг/ч	286617,7

Таблица 8 - Материальный баланс реактора синтеза метанола

Наименование компонента	Приход(кг/ч)	Расход(кг/ч)
CH ₄	129650,6	129650,6
H ₂	46128,9	37786,8
H ₂ O	634,9	11214
Ar	1098,7	1098,7
N ₂	21547,4	21547,4
CO	36874,7	3163,9
CO ₂	46398,6	20538,3
CH ₃ OH	3502,2	60836,3
Итого	285836,3	285836,4

Производительность агрегата по метанолу составляет 57334 кг/ч (448 800 тыс. т/год)

Расходные коэффициенты по метану составляют:

- по технологическому газу $x_t = 26500/57334 = 0,47$ кг метана/кг метанола

- по общему газу на установку $x_o = 43000/57334 = 0,77$ кг метана/кг

метанола

3.2. Энергетический баланс реактора.

Как показано на рисунке 3, реактор четырехполочный с отбором тепла в трех межполочных теплообменниках. Каждый слой работает в адиабатическом режиме. Тепло реакции идет на разогрев потока синтез-газа. Что неблагоприятно сказывается на кинетике. Для повышения эффективности процесса синтеза необходимо охлаждать потоки между полками реактора. Для этого и используется теплообменное оборудование. Потоки энергетического баланса представлены в таблице 9.

Таблица 9 - Энергетический баланс реактора синтеза метанола

Приход (Дж/ч)		Расход (Дж/ч)	
Физическое тепло реагентов	1144888554	Физическое тепло продуктов	1154377966
Тепло реакции	172290015	Тепло снятое в теплообменниках	162800602,6
Итого	1317178569	Итого	1317178569

3.3. Материальный баланс изотермических реакторов.

Для обеспечения максимальной производительности агрегата синтеза метанола необходимо кардинально изменить подход к аппаратному оформлению контура синтеза. Нужно заменить циркуляционный контур с четырех полочным адиабатическим реактором на каскад из двух изотермических реакторов. в качестве сырья в них возможно использовать «свежий» синтез-газ. Первый реактор каскада будет расположен после первой ступени нагнетания компрессора синтез-газа. Условия в принципе позволяют осуществить синтез метанола. При нормальном технологическом режиме давление составляет 5 МПа, температура 180 С. Возможно использование существующего оборудования для конденсации и сепарации полученного метанола–сырца. В существующей технологической схеме установлен воздушный холодильник и сепаратор для межступенчатого охлаждения сжимаемого синтез-газа. Жидкостный поток с соответствующего

сепаратора может быть направлен на дистилляцию. Газовый поток после сепаратора направляется на 2 ступень сжатия и после нее поступает во второй изотермический реактор. Давление после второй ступени составляет 10 МПа, температура 220 С. Эти условия идеально подходят для проведения процесса синтеза.

При помощи рассматриваемого ранее программного обеспечения и методики можно посчитать материальный баланс реакторов.

Потоки первого реактор представлены в таблице 10:

Таблица - 10 Материальный баланс первого изотермического реактора

Наименование	Вход в реактор		Выход из реактора	
	Состав, %об	Расход, кг/ч	Состав, %об	Расход, кг/ч
CO ₂	9,12	27085	11,09	19784
CO	17,90	33793	3,77	4900
N ₂	0,30	560	0,49	560
H ₂ O	0,36	431	5,87	4279
CH ₄	3,24	3488	4,726	3488
CH ₃ OH	0,00	0,00	30,77	39952
H ₂	69,07	9312	48	3895
Ar	0,01	26,8	0,66	26,8
Итого	100	74685	100	74685

Потоки второго реактора представлены в таблице 11:

Таблица - 11 Материальный баланс второго изотермического реактора

Наименование	Вход в реактор		Выход из реактора	
	Состав, %об	Расход, кг/ч	Состав, %об	Расход, кг/ч
CO ₂	16,55	19784	0,8	510
CO	4,95	4900	0,6	310
N ₂	0,57	560	1,42	560
H ₂ O	0,045	128	36,58	9260
CH ₄	6,167	3488	15,52	3488
CH ₃ OH	0,898	1197	44,05	19800
H ₂	70,8	3895	0,86	24,3
Ar	0,019	26,8	0,048	26,8
Итого	100	33978,8	100	33978,8

Таблица – 12 Общий баланс каскада реакторов

Наименование компонента	Приход, кг/ч	Расход, кг/ч
CO ₂	27085	510
CO	33793	310
N ₂	560	560
H ₂ O	431	11211
CH ₄	3488	3488
CH ₃ OH	0,00	58555
H ₂	9312	24,3
Ar	26,8	26,8
	74685	74685

Общая конверсия по сырьевым компонентам составляет:

Для CO=99

Для CO₂=98,2%

Для $H_2=99,8\%$

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

3.4. Энергетический баланс каскада изотермических реакторов.

Изотермические реактора по своей сути представляют кожухотрубчатый теплообменный аппарат. Межтрубное пространство заполнено катализатором, а в трубы направляется вода под давлением порядка 4 МПа. Вода кипит и снимает тепло выделяющееся при реакции.

$$Q_{ф.р.} + Q_{р-ии} = Q_{ф.п.} + Q_{исп.в}$$

Таблица – 13 Энергетический баланс первого реактора

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

Для съема тепла реакции потребуется воды высокого давления:

$$G_{в1} = Q_{исп.в1} / r_{в} = 164000 / 1,856 = 88000 \text{ кг/ч}$$

Таблица – 14 Энергетический баланс второго реактора

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

Для съема тепла реакции потребуется воды высокого давления:

$$G_{B2} = Q_{\text{исп.В2}} / r_B = 78000 / 1,856 = 42025 \text{ кг/ч}$$

3.5. Конструктивный расчет изотермических реакторов.

Определение требуемого объема катализатора первого реактора.

По данным [6] оптимальное время контакта синтез-газа с катализатором составляет менее 0,1 с. По расчетным данным материального баланса объемный расход синтез-газа на входе в первый реактор составляет $150946 \text{ м}^3/\text{ч}$. В реальных условиях при температуре 220°C и давлении 5 МПа он составляет $6037 \text{ м}^3/\text{ч}$ или $1,68 \text{ м}^3/\text{с}$. Тогда:

$$V_{\text{кат}} = V_{\text{газ}} / \tau = 1,683 / 0,1 = 16,83 \text{ м}^3$$

То есть этот объем обеспечит скорость образования метанола более $10 \text{ мкмоль}/(\text{г}\cdot\text{с})$ характерную для промышленных реакторов.

Для осуществления процесса выберем теплообменник, который обладает объемом трубок достаточным для размещения требуемого объема катализатора.

Выберем реактор со следующими параметрами:

Диаметр 2400 мм

Длина трубного пучка 12 м

Диаметр трубок 25x2 мм

Количество трубок 4332 шт

Внутренний объем трубок 18 м^3

Поверхность теплообмена 4080 м^2

По конструкции реактор представляет собой цилиндрический одноходовой кожухотрубчатый теплообменник с прямыми трубами. Теплоноситель - вода высокого давления (давление 20 МПа, температура 200°C) Циркуляция теплоносителя – принудительная.

Определим требуемую теплообменной поверхности первого реактора

Коэффициент теплопередачи определяет по следующей формуле

$$K = \frac{1}{\left(\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda_{CT}} + \frac{1}{\alpha_2}\right)}$$

K -коэффициент теплопередачи

α_1 -коэффициент теплоотдачи от газового потока стенке

α_2 -коэффициент теплоотдачи от стенки к кипящей воде

Коэффициенты теплоотдачи для данного случае вычисляются по следующим формулам:

$$\alpha_1 = \frac{\lambda'_n}{d_3} (2,58 * Re^{\frac{1}{3}} * Pr^{\frac{1}{3}} + 0,94 * Re^{0,8} * Pr^{0,4})$$

$$\alpha_2 = \frac{3,4 * P^{1,8}}{1 - 0,045 * P}$$

$$Re = \frac{\omega * d * \rho}{\mu}$$

$$Pr = \frac{c * \mu}{\lambda}$$

P - давление воды, в кгс/см²

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

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

$$\alpha_1 = 46,5 / 1,29 * (2,58 * 19713^{0,33} * 1,12^{0,33} + 0,94 * 19713^{0,8} * 1,12^{0,4}) = 98311$$

Вт/(м²*К)

$$\alpha_2 = 3,4 * 20^{1,8} / (1 - 0,045 * 20) = 7470 \text{ Вт/(м}^2\text{*К)}$$

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

Средняя разность температур

$$\Delta t_{CP} = A / (2,3 * \lg((\Delta t_6 + \Delta t_m + A) / (\Delta t_6 + \Delta t_m - A)))$$

Δt_{CP} -средняя разность температур горячего и холодного теплоносителей

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

$$\delta T = T_1 - T_2$$

$$\delta t = t_2 - t_1$$

$$\Delta t_{CP} = 8,7 \text{ К}$$

Необходимая поверхность теплопередачи для первого реактора

$$F = \frac{Q}{K\Delta T} = 45000 / (5,348 * 8,7) = 968 \text{ м}^2$$

По аналогичной методике определим конструктивные размеры второго реактора

По расчетным данным материального баланса объемный расход синтез-газа на входе во второй реактор составляет $96223 \text{ м}^3/\text{ч}$. В реальных условиях при температуре 220°C и давлении 10 МПа он составляет $1924 \text{ м}^3/\text{ч}$ или $0,535 \text{ м}^3/\text{с}$. Тогда:

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

Для осуществления процесса выберем теплообменник, который обладает объемом трубок достаточным для размещения требуемого объема катализатора.

Выберем реактор со следующими параметрами:

Диаметр 1800 мм

Длина трубного пучка 9 м

Диаметр трубок 25x2мм

Количество трубок 2436шт

Внутренний объем трубок $7,59 \text{ м}^3$

Поверхность теплообмена 1150 м^2

По конструкции реактор представляет собой цилиндрический одноходовой кожухотрубчатый теплообменник с прямыми трубами. Теплоноситель - вода высокого давления (давление 20 МПа, температура 200°C) Циркуляция теплоносителя – принудительная.

Определим требуемую теплообменной поверхности первого реактора

Коэффициент теплопередачи определяет по следующей формуле

$$K = \frac{1}{\left(\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda_{ст}} + \frac{1}{\alpha_2}\right)}$$

K -коэффициент теплопередачи

α_1 -коэффициент теплоотдачи от газового потока стенке

α_2 -коэффициент теплоотдачи от стенки к кипящей воде

Коэффициенты теплоотдачи для данного случае вычисляются по следующим формулам:

$$\alpha_1 = \frac{\lambda'_n}{d_\varepsilon} (2,58 * \text{Re}^{\frac{1}{3}} * \text{Pr}^{\frac{1}{3}} + 0,94 * \text{Re}^{0,8} * \text{Pr}^{0,4})$$

$$\alpha_2 = \frac{3,4 * \Pi^{1,8}}{1 - 0,045 * \Pi}$$

$$\text{Re} = \frac{\omega * d * \rho}{\mu}$$

$$\text{Pr} = \frac{c * \mu}{\lambda}$$

Π - давление воды, в кгс/см²

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

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

$$\alpha_1 = 46,5 / 0,843 * (2,58 * 9721^{0,33} * 1,12^{0,33} + 0,94 * 9721^{0,8} * 1,12^{0,4}) = 85527 \text{ Вт}/(\text{м}^2 * \text{К})$$

$$\alpha_2 = 3,4 * 20^{1,8} / (1 - 0,045 * 20) = 7470 \text{ Вт}/(\text{м}^2 * \text{К})$$

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

Средняя разность температур

$$\Delta t_{CP} = A / (2,3 * \lg((\Delta t_\theta + \Delta t_m + A) / (\Delta t_\theta + \Delta t_m - A)))$$

Δt_{CP} - средняя разность температур горячего и холодного теплоносителей

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

$$\delta T = T_1 - T_2$$

$$\delta t = t_2 - t_1$$

$$\Delta t_{CP} = 9,3 \text{ К}$$

Необходимая поверхность теплопередачи для первого реактора

$$F = \frac{Q}{K \Delta T} = 21944 / (5,302 * 9,3) = 445 \text{ м}^2$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В проделанной работе показана возможность оптимизации существующей технологии синтеза метанола, путем изменения реактора синтеза. Основные преимущества оптимизации:

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

2. Рост производительности производства в целом составит 1200 кг/ч.

3. Увеличивается удельная производительность катализатора. Она составляет 2285 кг/(м³*ч), что превышает удельную производительность катализатора существующего производства в 3,87 раза.

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

Расчеты показали возможность применения принципиально нового подхода к аппаратурному и технологическому оформлению стадии синтеза метанола. Применение схемы с двумя изотермическими реакторами позволяет более эффективно перерабатывать метан в метанол. Снижение общих энергозатрат, увеличение производительности реакторного блока, повышение конверсии сырья делают данный способ более предпочтительным по сравнению с существующим.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Chen, L., Jiang, Q.Z., Song, Z.Z., Posarac, D., 2011. Optimization of Methanol Yield from a Lurgi Reactor. *Chemical Engineering & Technology* 34, 817-822.
2. Cucek, L., Lam, H.L., Klemeš, J.J., Varbanov, P.S., Kravanja, Z., 2010. Synthesis of regional networks for the supply of energy and bioproducts. *Clean Technologies and Environmental Policy* 12, 635-645.
3. Lommerts, B.J., Graaf, G.H., Beenackers, A., 2000. Mathematical modeling of internal mass transport limitations in methanol synthesis. *Chemical Engineering Science* 55, 5589-5598.
4. Manenti, F., Cieri, S., Restelli, M., Lima, N.M.N., Zuniga Linan, L., 2011b. Dynamic Simulation of Lurgitype Reactor for Methanol Synthesis. *Chemical Engineering Transactions* 24, 379-384.
5. Manenti, F., Cieri, S., Restelli, M., Lima, N.M.N., Zuniga Linan, L., Bozzano, G., 2012. Online Feasibility and Effectiveness of a Spatio-temporal Nonlinear Model Predictive Control. The Case of Methanol Synthesis Reactor. *Computer Aided Chemical Engineering* 30, 867-871.
6. Розовский А.Я, Лин Г.И. Теоретические основы процесса синтеза метанола, Москва, Химия. 1990
7. Чариков Ю.В., Щукин В.П., Чариков А.В. Термодинамические основы совершенствования технологии синтеза метанола. Сборник трудов IV Международного экологического конгресса ELPIT-2013. Изд-во ТГУ, 2013. – Т.6.-334 с.
8. Махлай В.Н., Афанасьев С.В., Макаров А.В., Семенова В.А. Патент на полезную модель Реактор синтеза метанола №2004129829/22, 12.10.2004
9. Писаренко Е.В., Саркисов П.Д., Гордеев Л.С. Моделирование энерго- и ресурсосберегающего процесса получения метанола из природного газа. // Тез. докл. Межд.конф. ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности, Москва, 2006. -С. 49-50.

10. Розовский А.Я. Теоретические основы процесса синтеза метанола // А.Я. Розовский, Г.И. Лин. М.: Химия. - 1990: - 272 с.
11. Розовский А.Я. Каталитический: синтез метанола / А.Я. Розовский, Г.И. Лин // Кинетика и катализ. 1999. - Т. 40. - № 6. - С. 854-878.
12. Розовский А.Я. Механизм и кинетика реакций одноуглеродных молекул на Си-содержащих катализаторах / А.Я. Розовский // Кинетика и катализ. 2003. - Т. 44. - № 3. - С. 391-411.
13. Розовский А.Я. Кинетика каталитических реакций с участием прочно («необратимо») хемосорбированных частиц / А.Я. Розовский // Кинетика и катализ. 1989.-Т. 30;-№ 3.-С. 533.
14. Свойства поверхностных соединений в превращении метанола на γ -Al₂O₃ по данным ИК-спектроскопии in situ / В.А. Матышак и др. // Кинетика и катализ. 2009. - Т. 50. -№ 1. - С. 120-131.
15. Proceeding of the 13-th Nordic Symposium on Catalysis, 5-7 October 2008. Guteborg, Sweden, 2008. - С. 137-138.
16. Гармашев Ю.М. Участие элементов поверхности α -Al₂O₃ в хемосорбции и превращении (СН₃)₂O / Ю.М. Гармашев, Л.И. Владыко, А.И. Трохимец // Кинетика и катализ. 1986. - Т. 27. - №-6. - С. 1359-1365.
17. Lu W.-Z. Simulation and experiment study of dimethyl ether synthesis from syngas in a fluidized-bed reactor / W.-Z Lu, L.-H. Teng, W.-D. Xiao // Chemical Engineering Science. 2004. - V. 59. - P. 5455-5464.
18. Синтез диметилового эфира из синтез-газа, полученного из природного газа / Т. Шикада и др. // Кинетика и катализ. — 1999. — Т. 40. -№ 3. С. 440-446.
19. Долгов Б.Н. Катализ в органической химии / Б.Н. Долгов. Л. : Госхимиздат, 1959. — С. 44.
20. Вытнова Л.А., Розовский А.Я. // Кинетика и катализ. 1986. -Т. 27. - № 2. - С. 352-357.
21. Розовский А.Я. Диметиловый эфир и бензин из природного газа / А.Я. Розовский // Рос. хим. ж. 2003. - Т. 47. - № 6.

22. Косова Н.И. Каталитический одностадийный процесс получения диметилового эфира из синтез-газа / Н.И. Косова, Л.Н. Курина // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. — Т. 19. - С. 211—215.
23. Косова Н.И. Получение диметилового эфира из СО и Н₂ / Н.И. Косова, Л.Н. Курина, Л.П. Шиляева // Журнал физической химии. -2011. Т. 85. - №. 7. - С. 1-5.
24. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов / А.А. Давыдов. Новосибирск : Наука, 1984. - 246 с.
25. Промышленный катализ в лекциях / под ред. А.С. Носкова. — М. : Калвис, 2009. № 8. - С. 5 Г.
26. 30. Сеницына О.А. Кинетика дегидратации метанола до диметилового эфира на СВК цеолите / О.А. Сеницына, В.И. Чумакова, Н.Ф. Московская. // Кинетика и катализ. 1986.- Т. 27. - № 5; - С. .1160-1165.
27. Каталитические свойства цирконийсодержащих фосфатов каркасного строения в дегидратации метанола / М.В. Суханов и др. // Вестник Нижегородского университета им. Лобачевского. 2007. - № 1. — С. 89-94.
28. Адсорбционные свойства у-А12О₃, измеренные методом газовой хроматографии / И.А. Бардина, и др.: // Журнал физической химии. -2007. Т. 81. - № 3. - С. 563-567.
29. Кессель И. Б. Синтетические жидкие топлива // Актуальные проблемы газохимии: тр. москов. семинара по газохимии. 2002–2003 гг. – М.: Нефть и газ, 2004. – С. 41–62.
30. Технология синтетического метанола / М. М. Караваев, В. Е. Леонов, Е. Г. Попов, Е. Т. Шепелёв. –М.: Химия, 1984. – С. 187–189.
31. Попова Н.М. Катализаторы селективного окисления и разложения метана и других алканов / Н.М. Попова, К. Досумова. — Алматы : Былым, 2007.-С. 208.
32. Арутюнов В.С. Окислительная конверсия метана / В.С. Арутюнов, О.В. Крылов // Успехи химии. 2005. - Т. 74. - № 12. - С. 1111-1137.

33. Крылов О.В. Гетерогенный катализ / О.В. Крылов. М. : ИКЦ «Академкнига», 2004. — С. 616.
34. Ляхин Д.М. Получение диметилового эфира из синтез-газа на базе метанольного производства: дис. . канд. хим. наук / Д.М. Ляхин. -Иваново, 2008.
35. Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа / Р.А. Шелдон ; пер. с англ. под ред. С.М. Локтева. М.: Химия, 1987. -С. 248.
36. Ян Ю.Б. Синтезы на основе оксидов углерода / Ю.Б. Ян, Б.К. Нефедов. М. : Химия, 1987. - 264 с.
37. Химические вещества из угля : пер. с нем. / под ред. И.В. Калечица. М.: Химия, 1980. - 616 с.
38. Караханов Э.А. Синтез-газ как альтернатива нефти. I. Процесс Фишера-Тропша и оксо-синтез / Э.А. Караханов // Соросовский образовательный журнал. 1997. - № 3. - С. 69-74.
39. Розовский А.Я. Основные пути переработки метана и синтез-газа. Состояние и перспективы / А.Я. Розовский // Кинетика и катализ. — 1999. -Т. 40. -№3.- С. 358-371.
40. Каталитические синтезы на основе СО и Н₂ и на основе метанола : обзорная информация. М.: НИИТЭХИМ, 1981.
41. Нефедов Б.К. Синтезы органических соединений' на основе, оксидов углерода / Б.К. Нефедов. М.: Наука, 1978. — 223 с.
42. Тимофеев В.С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза / В.С. Тимофеев, Л.А. Серафимов. — М.: Высш. шк., 2003. 536 с.
43. Технология синтетического метанола / М.М. Караваев и др.. — М.: Химия; 1984. 239 с.
44. Ола Дж. Метанол и энергетика будущего. Когда закончатся нефть и газ : пер. с англ. / Дж. Ола, А. Гепперт, С. Пракаш. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 416 с.

45. Новиков М.Э. Моделирование низкотемпературного процесса получения диметилового эфира на основе метанола : дис. . канд. хим. наук / М.Э. Новиков. М., 2010.

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