

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 «Оптимизация производства метанола»

Студент

К. А. Романова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

О.С. Авдякова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Консультант

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 69 страниц, 19 рисунков, 13 таблиц, использовано 34 источника, 6 листов графического материала.

ПРОИЗВОДСТВО МЕТИЛОВОГО СПИРТА, МЕТАНОЛ, ТРУБЧАТЫЙ РЕАКТОР, ГОРИЗОНТАЛЬНЫЙ МНОГОСЕКЦИОННЫЙ РЕАКТОР, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА

Цель работы: Модернизация реакторного блока установки получения метанола на ООО «ТОМЕТ».

Графическая часть работы выполнена на 6 листах и включает в себя технологическую схему синтеза метанола, реактор синтеза метанола, общий вид оборудования до и после модернизации, таблицу материального баланса и химизм процесса.

Пояснительная записка включает в себя три раздела.

В теоретической части рассмотрены физико-химические основы процесса синтеза метанола, основные способы осуществления процесса и возможности модернизации существующих схем.

В технологической части проведен анализ существующей установки синтеза метанола на ООО «ТОМЕТ». Проведены расчеты материального и теплового баланса действующего реактора.

В расчетной части предложен способ модернизации существующей схемы, проведены расчеты материального и теплового баланса проектного реактора, а также его конструктивный расчет.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	6
1.1 Характеристика сырья и готовой продукции	6
1.2 Физико-химические основы процесса	7
1.2.1 Термодинамика синтеза метанола	7
1.2.2 Химизм и кинетика синтеза метанола	12
1.3 Катализаторы синтеза метанола	15
1.4 Способы получения синтетического метанола	18
1.5 Пути совершенствования технологии получения метанола	20
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	36
2.1 Технология синтеза метанола ООО «ТОМЕТ»	36
2.2 Материальный баланс существующего реактора	42
2.2 Тепловой баланс существующего реактора	44
3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ	49
3.1 Выбор способа модернизации	49
3.2 Материальный баланс проектируемого реактора	55
3.3 Тепловой баланс проектируемого реактора	56
3.4 Конструктивный расчет аппарата	58
3.5 Сравнительный анализ конструкции реакторного блока	62
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	63
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	64

ВВЕДЕНИЕ

Метиловый спирт находится в числе самых синтезируемых в промышленности органических веществ. Изначально метиловый спирт в промышленности синтезировался путем сухой перегонки древесины. В современном мире данный способ более неактуален. На сегодняшний день спирт получают из окиси углерода и водорода. Развитие этого способа началось в 1913 г. процесс был осуществлен на цинк-хромовом катализаторе при $P = 250-350 \text{ кгс/см}^2$.

В промышленности получение метанола было произведено только в 1934 г. Выход готовой продукции составляло около 30т/сутки. Метанол производили из водяного газа, полученного путем газификации кокса. В настоящее время сырьем для синтеза служит природный газ. Процесс проходит при $P = 250-300 \text{ кгс/см}^2$ и $t = 380 \text{ }^\circ\text{C}$.

По сегодняшний день развитие и модернизация процесса не останавливается. Предлагаются новые методы синтеза, удешевляющие процесс, вводятся новые, более селективные катализаторы. Модернизируется технологическое оборудование. Тепло вырабатываемое при синтезе метанола используется для промышленных нужд. Создается инновационное оборудование для производства метилового спирта в объеме до 30 тыс. т/г, такое оборудование практически автономно, то есть не требует энергию и пар извне. Также идет развитие схем синтеза метанола при низком давлении в пределах $50-150 \text{ кгс/см}^2$, такой метод является технико-экономически выгодным.

Метиловый спирт является сырьем для многих процессов химической промышленности. Около 50% всего производимого метанола используется в качестве сырья для производства формальдегида. Около 11 % направляется на производство синтетического каучука, а 9% на синтез метиламина. Также метанол является сырьем для уротропина, пентаэритрита, метилметакрилата

и диметилтерефталата. Метанол используют для получения химикатов: хлорофоса, карбофоса, хлористого и бромистого метила.

Целью выпускной квалификационной работы является модернизация реакторного блока установки синтеза метанола ООО «ТОМЕТ».

В связи с поставленной целью решались следующие задачи:

1. Рассмотрены физико-химические основы процесса синтеза метанола из синтез-газа;
2. Проведен анализ катализаторов, используемых в процессе;
3. Рассмотрены основные конструкции реакторов для производства метилового спирта, их преимущества и недостатки;
4. Проведен анализ существующей технологии синтеза метилового спирта на производстве ООО «ТОМЕТ»;
5. Предложена замена конструкции реактора синтеза метанола;
6. Выполнен расчет материального и теплового балансов процесса на существующей и проектной установке;
7. Произведен конструктивный расчет предлагаемой конструкции.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Характеристика сырья и готовой продукции

Исходным сырьем производства метилового спирта является природный газ. Примерный состав газа приведен в табл. 1.1.

Таблица 1.1. Состав природного газа

Метан, %	Этан, %	Пропан, %	Бутан, %	Азот, %	Углекислый газ, %
86-97	1,5-4	1-6	0-4	1-2	0-1

Общая концентрация серосодержащих соединений (в пересчете на серу) достигает 80 мг/нм^3 . В это значения входят:

- меркаптаны (около 20 мг/нм^3);
- сероводород (около 20 мг/нм^3);
- дисульфиды и другие серосодержание органические соединения (около 40 мг/нм^3).

Содержание жидких углеводородов до 15 г/нм^3 .

Сера представляет собой катализаторный яд. Допускается максимальная концентрация серы в виде сероводорода в исходном газе, подаваемом в реакторный блок, не превышающая 0.1 мг/нм^3 . Превышение данного показателя влечет за собой необратимый процесс дезактивации катализатора, т.е. его отравление. Поэтому природный газ подвергается предварительной гидросероочистке.

Аналогично с серой на катализатор влияют хлорсодержащие соединения и хлор в свободном состоянии; металлы (тяжелые и щелочные), а также мышьяк. Это является причиной того, что в процессе синтеза

метилового спирта применяется только дистиллированная вода (деминерализованная).

Максимальная концентрация аммиака в исходном газе, подаваемом в реакторный блок, должна быть не более 8 мг/нм³.

Характеристики готового продукта – метанола – представлены в табл. 1.2 [1].

Таблица 1.2 Характеристика готовой продукции на метанол технический

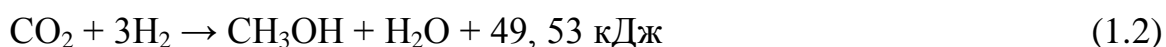
№	Наименование показателя	Показатели качества готовой продукции ГОСТ 2222-95 марка А
1	Массовая доля метанола, %	99.95
2	Плотность при 20 °С, г/см ³	0.791-0.792
3	Температурные пределы а) предел кипения, °С б) 99% продукта перегоняется в пределах, не более, °С	64.0 -65.5 0.8
4	Испытание с перманганатом калия, не менее, мин	60
5	Массовая доля воды, не более %	0.05
6	Массовая доля свободных кислот в пересчете на муравьиную кислоту, не более %	0.0015
7	Массовая доля альдегидов и кетонов, в пересчете на ацетон, не более %	0.003
8	Массовая доля летучих соединений железа в пересчете на железо, не более %	0.00001
9	Массовая доля аммиака и аминокислот в пересчете на аммиак, не более %	0.00001
10	Массовая доля хлора, не более %	0.0001
11	Массовая доля серы, не более %	0.0001
12	Массовая доля этанола, не более %	0.01
13	Массовая доля нелетучего остатка после испарения %	0.001
14	Смешиваемость с водой	Смешивается без следов помутнения опалесценции
15	Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость без нерастворимых примесей

Метиловый спирт является бесцветной, легкоподвижной и легколетучей жидкостью. Запах, подобный этанолу, характерный и резкий. Метанол горюч, образует с смеси с воздухом взрывоопасную массу. В свободном состоянии метиловый спирт практически не встречается. Однако производные от него часто встречаются в составе природных красителей и алкалоидах.

1.2 Физико-химические основы процесса

1.2.1 Термодинамика синтеза метанола

Метиловый спирт – вещество, образующееся в результате взаимодействия оксидов углерода и водорода. Данные реакции синтеза метанола являются обратимыми и экзотермичными, т.е. протекающими с выделением тепла:



Тепловой эффект приведенных реакций напрямую зависит от параметров процесса, в частности температуры и давления. Повышение значений данных параметров влечет за собой увеличение количества выделяемой теплоты.

В процессе получения метанола имеет место эндотермическая реакция взаимодействия оксида углерода (II) с водородом:



Для расчета константы равновесия реакции между оксидом углерода и водородом предложены следующие уравнения:

- Уравнение Фроста:

$$\lg K_p = \frac{3925}{T} - 9.84 \lg T + 0.00347T + 14.8$$

- Уравнение Темкина-Чередниченко:

$$\lg K_p = \frac{3971}{T} - 7.492 \lg T + 0.00177T - 0.311 \cdot 10^{-7} T^2 + 9.218$$

Уравнение состояния Кричевского-Казарновского удовлетворительно описывает экспериментальные данные $p - V - T$ системы «H₂-CO-CH₃OH» и имеет вид:

$$\begin{aligned} P_0 = & p_{CO} \cdot N_{CO} + p_{CH_3OH} \cdot N_{CH_3OH} + p_{CH_3OH} \cdot N_{CH_3OH} + 0.741 \cdot N_{H_2} \cdot N_{CO} \\ & \cdot p_{CO} - p_{H_2} + 0.00155 \cdot t - 0.218 \cdot N_{CO} \cdot N_{CH_3OH} \\ & \cdot p_{CO} - p_{CH_3OH} + 0.00183 \cdot t - 0.106 \cdot N_{H_2} \cdot N_{CH_3OH} \\ & \cdot p_{H_2} - p_{CH_3OH} \end{aligned}$$

где $P_0, p_{CO}, p_{H_2}, p_{CH_3OH}$ - общее и парциальное давление компонентов, МПа;

$N_{CO}, N_{H_2}, N_{CH_3OH}$ - мольные доли компонентов;

t - температура, °С.

В промышленных масштабах синтез метилового спирта производят с наличием в реакционной смеси инертных газов - метана, азота, аргона - и оксида углерода (II). Необходимость в инертных составляющих связана с влиянием их парциальных давлений на равновесный выход метилового спирта. Из-за этого следует учитывать концентрации данных компонентов термодинамических расчетах.

Существует следующая зависимость насыщенных паров метилового спирта от параметров процесса:

$$\lg C_{CH_3OH} = 6.542 - \frac{1874.1}{T} - \lg P_0$$

где C_{CH_3OH} - содержание паров метилового спирта в газе, % (об.).

Влияние состава исходного газа на равновесие системы показано на рис. 1.1

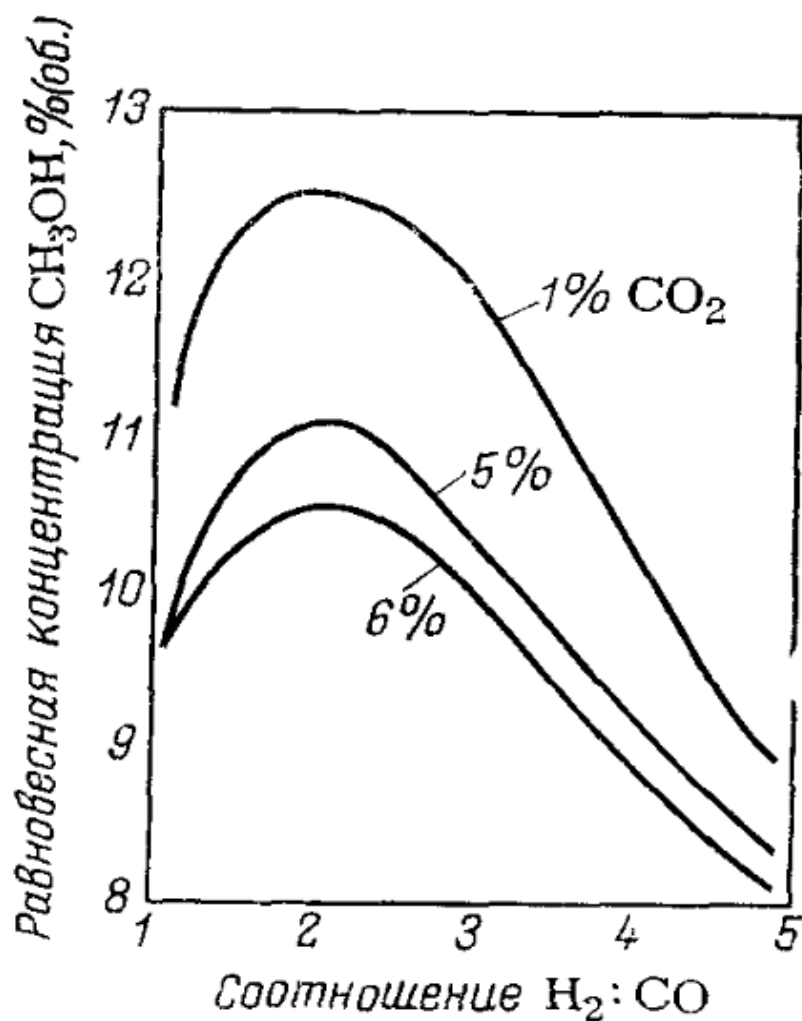


Рисунок 1.1 – Зависимость равновесной концентрации метанола от соотношения H₂:CO и концентрации CO₂ в газе при 24% (об.) инертных компонентов

В равновесной газовой системе метиловый спирт достигает максимальной концентрации в результате увеличения отношения H₂:CO в исходном сырье и соответствие его стехиометрическому соотношению. С увеличением данного значения возрастает степени превращения оксидов углерода, причем для диоксида более интенсивно.

Снижение данного соотношения снижает степень превращения оксида и диоксида углерода в метиловый спирт, но увеличивает степень превращения водорода.

Повышение содержания в исходном газе инертных компонентов снижает равновесную концентрацию метанола. Это обусловлено уменьшением парциальных давлений основных реагирующих компонентов и их летучести.

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

Повышение давления углубляет процесс превращения оксидов углерода, особенно оксида углерода (I). На рис. 1.2 представлена зависимость равновесной концентрации метилового спирта от давления и температуры.

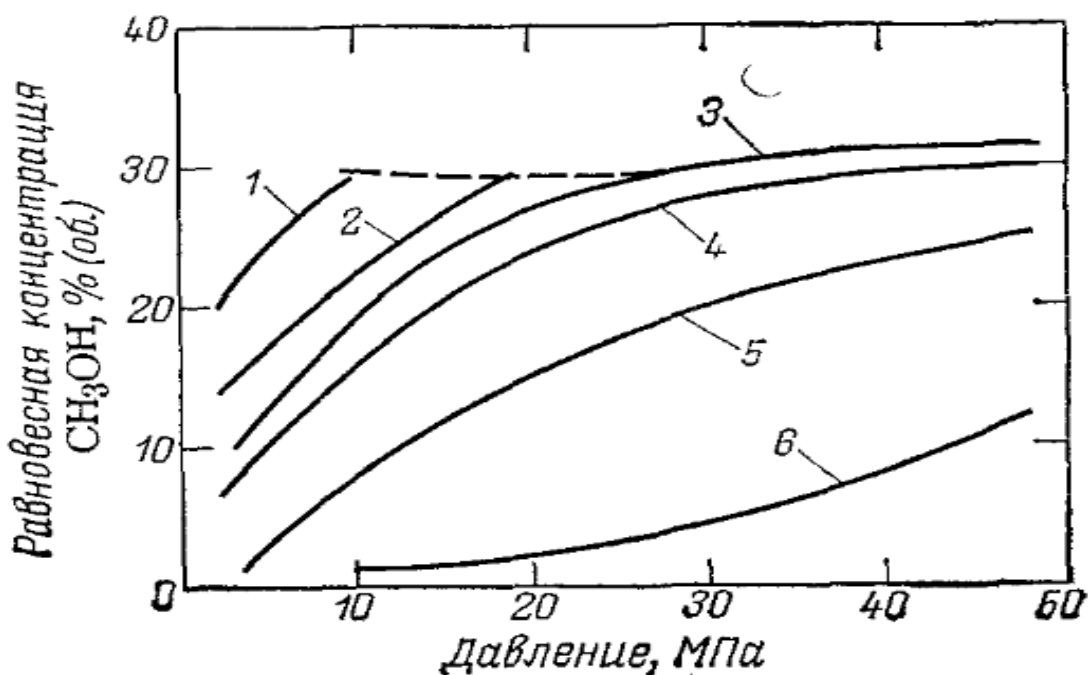


Рисунок 1.2 – Зависимость равновесной концентрации метанола от давления и температуры

--- - кривая конденсации метанола; 1-6 – кривые концентрации метанола при температурах 200, 220, 240, 260, 300 и 400 °C соответственно.

Повышение давления также влияет на равновесную концентрацию воды в реакционной смеси. При этом больший выход по отношению к метиловому

спирту может быть достигнут повышением отношения $H_2:CO$ в исходном сырье при прочих равных условиях.

Для осуществления процесса с высокими значениями выхода целевого продукта, степеней превращения исходных компонентов сырья, а также равновесных концентраций метилового спирта желательно поддерживать низкие температуры в диапазоне 200-260°C, давление в диапазоне 5-30 МПа, стехиометрический состав исходного газа $H_2:CO = 2$ [2].

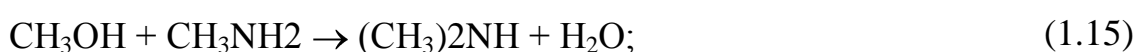
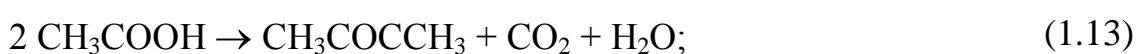
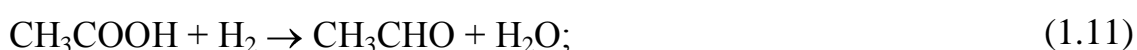
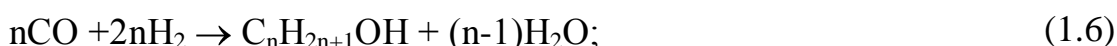
1.2.2 Химизм и кинетика синтеза метанола

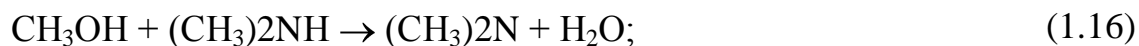
Считается, что в процессе получения метилового спирта протекают следующие реакции [10, 11]:

- целевые:

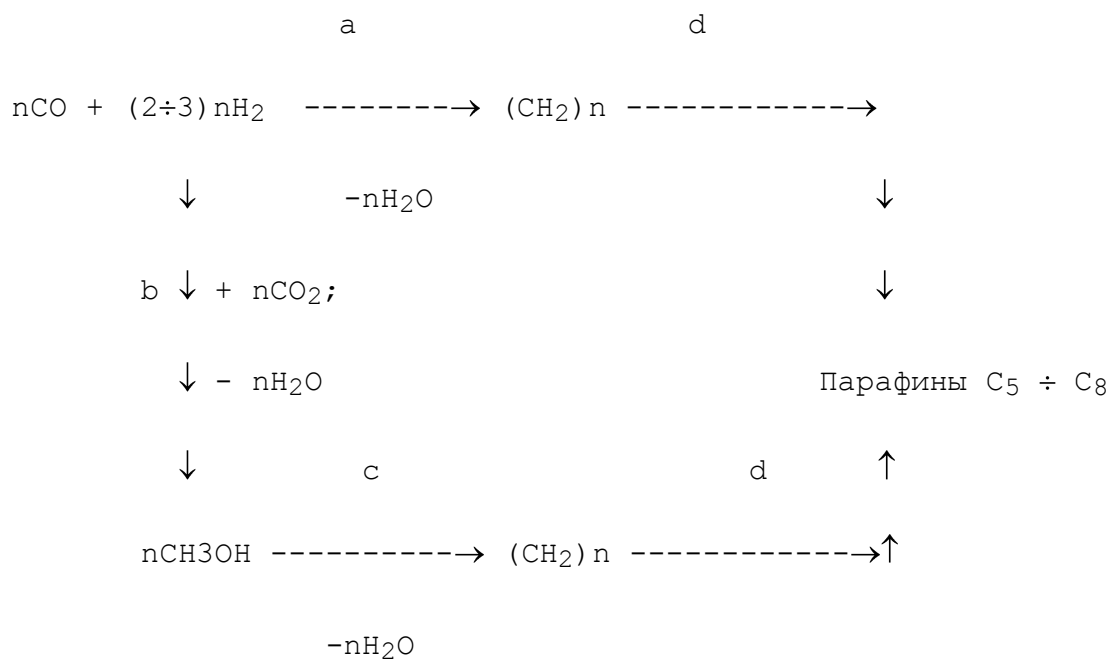


- побочные:



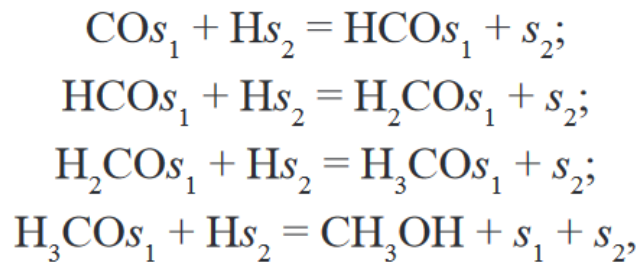


А также образование насыщенных парафиновых углеводородов по схеме:



При рассмотрении механизма и кинетики в зависимости от условий процесса и катализаторов те или иные реакции исключаются. Однако реакции 1.1-1.3 идут повсеместно, независимо от состава применяемого катализатора и параметров процесса.

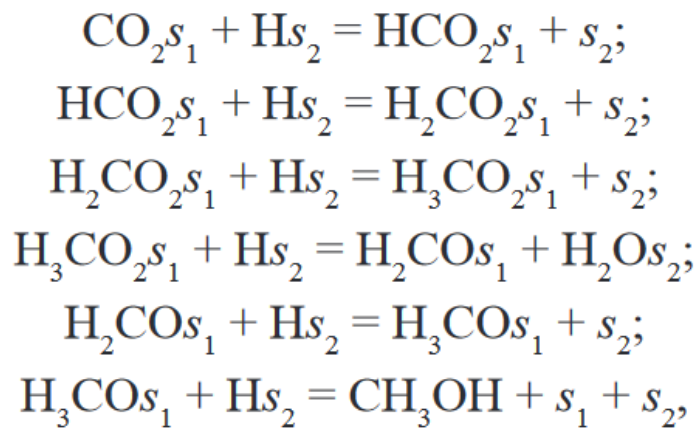
Кинетическая модель процесса, являющаяся наиболее достоверной и распространенной, - кинетическая модель Граафа [3, 4]. Грааф при разработке данной модели исходил из того, что метиловый спирт образуется одновременно из обоих оксидов углерода. Реакция синтеза метилового спирта из окиси углерода состоит из четырех стадий с образованием заряженного хемосорбированного комплекса (рис. 1.3):



где s_1 и s_2 – активные центры катализатора

Рисунок 1.3 – Схема образования молекулы метанола из CO

Синтез метанола из углекислого газа включает 6 стадий и протекает с отщеплением воды на четвертой стадии (рис. 1.4).



где s_1 и s_2 – активные центры катализатора

Рисунок 1.4 – Схема синтеза молекулы метанола из CO₂

Уравнения скоростей реакций в этом случае имеют следующий вид:

По реакции (1.1):

$$r_1 = \frac{k_1 K_{\text{CO}} K_{\text{H}_2}^2 K_{\text{CH}_3\text{CO}} (P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2 - \frac{P_{\text{CH}_3\text{CO}}}{K_{p1}})}{(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}})(1 + K_{\text{H}_2}^{0.5} P_{\text{H}_2}^{0.5} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}})}$$

По реакции (1.2):

$$r_2 = \frac{K_1 K_{\text{CO}} K_{\text{H}_2} (P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2} - \frac{P_{\text{CH}_3\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{(P_{\text{H}_2}^2 K_{p2})})}{(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2})(1 + K_{\text{H}_2}^{0.5} P_{\text{H}_2}^{0.5} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}})}$$

По реакции (1.3):

$$r_3 = \frac{k_3 K_{CO_2} K_{H_2}^{0.5} (P_{CO_2} P_{H_2} - \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{K_{p3}})}{(1 + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O})(1 + K_{CO_2} P_{CO_2}) P_{H_2}^{0.5}}$$

По реакции (1.4):

$$r_4 = \frac{k_4 K_{CH_3OH}^2 (C_{CH_3OH}^2 - \frac{C_{CO} C_{CH_4}}{K_{p4}})}{(1 + 2 \frac{C_{CH_3OH}}{K_{CH_3OH} C_{CH_3OH}} + K_{H_2O, CH_4} C_{H_2O})^4}$$

где ri – скорость реакции, моль/с;

ki – константа скорости соответствующей реакции, s^{-1} ;

Ki – константа равновесия процесса адсорбции i -го вещества;

$K_{p,j}$ – константа равновесия j -й реакции;

Pi – парциальное давление соответствующего компонента, МПа;

Ci – концентрация соответствующего компонента, % моль.

1.3 Катализаторы синтеза метанола

Первым катализатором для производства метилового спирта в промышленных масштабах стал цинкхромовый оксидный катализатор. Разработчиком является фирма BASF. Цинкхромовый катализатор позволял проводить процесс синтеза метанола при давлении 30 МПа и температурах 300-400°C [2]. В настоящее время на ряде отечественных производствах метанола также используют цинкхромовые катализаторы, которые работают при давлении 25-70 МПа и температуре 370-420 °С. Самым активным является катализатор СМС-4 (северодонецкий метанольный среднетемпературный), применение которого позволяет снизить расход исходного газа, увеличить степень превращения окиси и двуокиси углерода,

на 5-10°C снизить температуру процесса синтеза. Преимущество цинкхромовых катализаторов было обусловлено низкой чувствительностью к каталитическим ядам.

Развитие способов очистки сыграло важную роль в вытеснении цинкхромовых катализаторов катализаторами второго поколения, в основе которых используются медьсодержащие системы. Поэтому еще в 60-х годах прошлого столетия после появления разработок фирмы ICI практически все вновь вводимые установки получения метанола работали при низком давлении на медьсодержащих катализаторах, что позволило уменьшить концентрации побочных продуктов и улучшить качество метанола-сырца. Огромный интерес к медным катализаторам проявляется и по сей день. Как правило, основными компонентами медного катализатора являются CuO, ZnO, Al₂O₃ (рис.1.5). Катализаторы получают чаще всего осаждением. Перед использованием в процессе их подвергают восстановлению, в условиях которого оксид меди восстанавливается до металлической меди, при этом часть меди остается в виде Cu⁺ и Cu²⁺.

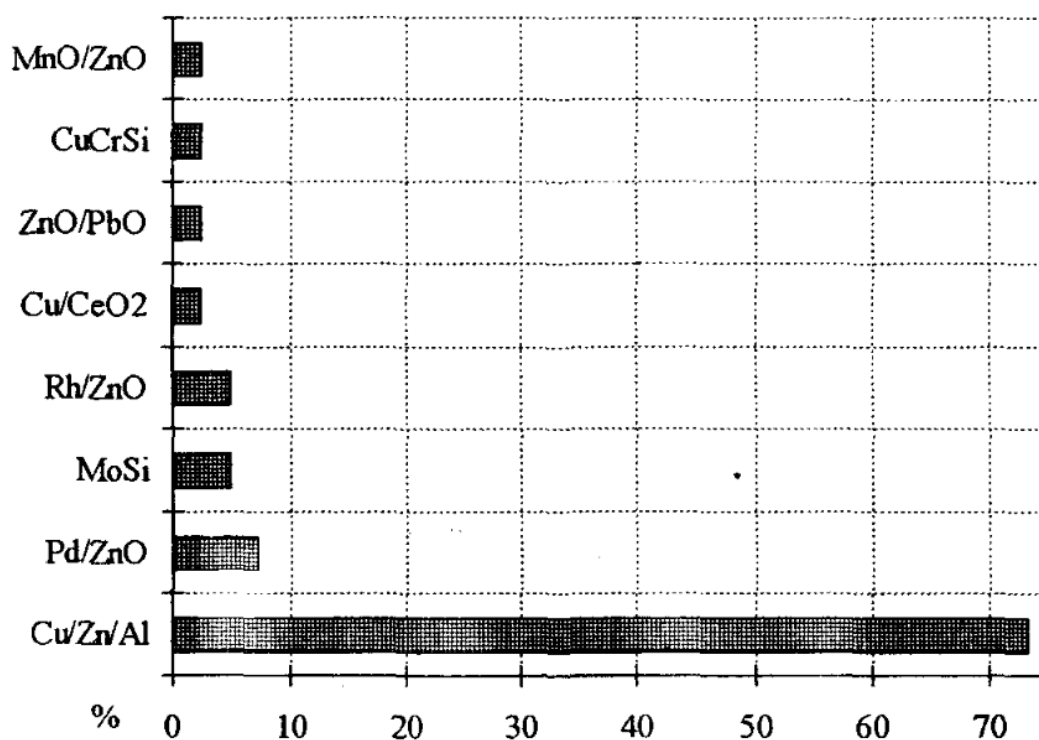


Рисунок 1.5 – Катализаторы синтеза метанола

Катализаторы, имеющие в своем составе медь, проявляют свою максимальную активность при температуре 220-280°C и давлении 3 -5 МПа. В промышленном масштабе освоено производство Синтез метанола на медьсодержащих катализаторах может осуществляться как из СО, СО в присутствии СО₂, так и из СО₂ [5-7]. В таких оксидных соединениях ионы меди способны под воздействием водорода восстанавливаться до металла с образованием протонов и окисляться при взаимодействии протонов с гидрируемыми молекулами, что и придает им высокую активность [8, 9].

В производстве метанола ООО «ТОМЕТ» использовался катализатор фирмы ICI. Каталитическая система имеет, в соответствии с патентными данными, следующий состав, % (масс.) [10]: 60,1% CuO; 22,2% ZnO; 7,9% Al₂O₃; 0,03% Na₂O.

Катализаторы фирмы ICI позволяют за счет селективной активации реакции образования метанола реализовать процесс при низких температурах. Синтез метанола происходит при температуре 210 – 240°C и давлении 0,6 – 10,3 МПа.

В литературе имеется описание низкотемпературного катализатора на основе меди ДН-8-2 [11]. Данный катализатор имеет следующий состав (мольное соотношение): CuO:ZnO:Cr₂O₃:MnO:MgO:Al₂O₃:BaO = 1:0,3:(0,15-0,2):(0,05 - 0,1):(0,05-0,1):(0,25-0,3):0,05.

Объемная скорость синтез-газа: 10000 ч⁻¹ обеспечивает выход метанола-сырца в количестве 2.2 мл/см³·ч при температуре 240°C и давлении 5 МПа. Содержание метанола в сырце 97,4%.

Как показывают промышленные испытания, катализатор ДН-8-2 имеет следующие преимущества:

- степень превращения оксидов углерода достигает 90%;
- расходные нормы по сырью снижаются на 5-10%;

- низкие значения концентраций оксида углерода (I) дают возможность увеличить срок службы теплообменного оборудования и аппаратов, снизить риски образования карбониллов железа и устранить процесс метанирования, сократить число остановок для устранения пропусков;

- улучшается качество метанола - сырца: содержание метанола возрастает до 94 - 97 мас.%;

- снижаются затраты на ректификацию метанола – сырца.

На сегодняшний день в производстве метанола ООО «ТОМЕТ» используется катализатор Alvigo СНМ-1 (табл. 1.3). Данный катализатор представляет собой Cu-Zn-Al катализатор нового поколения, изготовленный с использованием технологии осаждения нитратов. Катализатор обладает очень высокой активностью и термической стабильностью, что обеспечивает длительный срок службы. Высокая селективность СНМ позволяет производить высококачественный метанол-сырец с существенной экономией сырья и энергии. Улучшенная механическая прочность каталитических зерен обеспечивает более длительный срок службы.

Таблица 1.3 – Характеристика катализатора СНМ Alvigo

Показатель	Значение
Химический состав:	
CuO	53
ZnO	26
Al ₂ O ₃	5,5
Объемная плотность, г/см ³	1,3
Размер, в дюймах	3/16*3/16 или 15/64*5/32
Механическая прочность	130
Условия эксплуатации	
- давление	до 10 МПа

- температура	200-300°C
---------------	-----------

1.4 Способы получения синтетического метанола

Метанол (метиловый спирт) является одним из важнейших по значению и масштабам производства органическим продуктом, выпускаемым химической промышленностью. Впервые метанол был обнаружен в древесном спирте в 1661 г., но лишь в 1834 г. был выделен Думасом и Пелиготом.

Существует несколько способов лабораторного и промышленного оформления данного процесса:

- сухая перегонка древесины и лигнина;
- термическое разложение солей муравьиной кислоты;
- синтез из метана через метилхлорид с последующим омылением;
- неполное окисление метана на катализаторах и без катализаторов под давлением.

Первым вариантом получения метилового спирта, освоенного в промышленности, стала технология сухой перегонкой древесины. Получаемый продукт не отличался чистотой, содержа в своем составе ацетон и другие органические примеси. На сегодняшний день не существует установок, работающих по данному способу, т.к. на его смену пришел другой метод, основанный на каталитическом синтезе синтетического метанола из синтез-газа.

Метиловый спирт по данному методу был впервые получен в Германии в 1923 году. В качестве катализатора использовался цинкхромовый, работающий в диапазоне температур 30-380°C и давлении 25-35 МПа. Производство метанола из оксидов углерода и водорода впервые осуществлено в Германии в 1923 г. Описанная технология получила быстрое

повсеместное развитие и непрерывно совершенствовалась на всех стадиях процесса.

Процесс синтеза метилового спирта при относительно низком давлении (~ 5 МПа) был впервые предложен в 60-х годах 20-го века в Англии. Для осуществления такого процесса использовался низкотемпературный медьсодержащий катализатор. Данная технология подняла процесс получения метилового спирта на новый уровень. При этом значительно упростилась конструкция аппаратов и технологическая схема процесса, возросло качество целевого продукта и повысились экономические показатели.

В 70-е годы в связи с разработкой крупных одноагрегатных производств метанола мощностью до 750 тыс т. в год давление на стадии синтеза при использовании медьсодержащих катализаторов было поднято до 8-10 МПа [2].

Природный газ, являющийся исходным сырьем, можно превратить в синтез-газ посредством парового риформинга и / или автотермического риформинга и частичного окисления. Однако другие такие источники, как уголь, высшие углеводороды или биомасса, также могут использоваться. Использование биомассы в качестве исходного сырья для синтез-газа имеет различные преимущества. Основным преимуществом является потенциально углерод-нейтральный продукт, поскольку углерод накопленный в биомассе был обогащён кислородом. Некоторыми основными недостатками являются сложность процесса очистки, которая необходима для предотвращения отравления катализаторов хранение биомассы перед обработкой и транспортировку биомассы на заводы. Недостаток транспортировки обусловлен низкой плотностью энергии биомассы и длительной транспортировкой пути до того, как она прибывает на завод. Одним из решений является предварительная обработка недалеко от места, где биомасса добывается. Эта предварительная обработка

увеличивает плотность энергии и, следовательно, уменьшает количество топлива необходимого для перевозки. Небольшая производственная схема, разработанная де Латуудером, представлена на рис. 1.6. Установка переносная и позволяет монтаж в заводском зале и быструю настройку на месте производства.

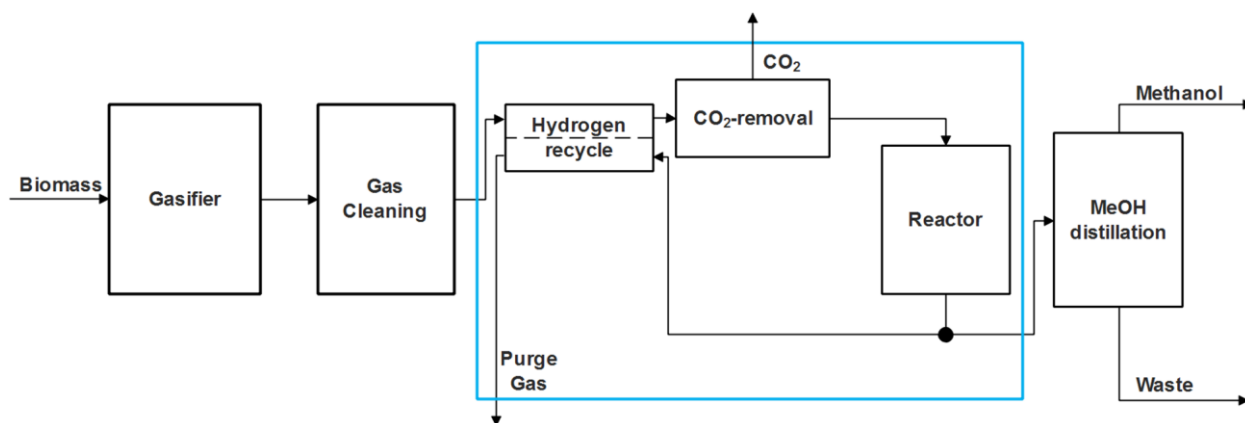


Рисунок 1.6 – Получение метанола из биомассы

1.5 Пути совершенствования технологии получения метанола

В настоящее время основным направлением модернизации технологии синтеза метанола является реконструкция реакторного блока.

Реакционный узел при синтезе метанола выполняют по-разному, что зависит от способа отвода тепла и проведения реакции [12,13].

Наибольшее распространение в промышленности получили трубчатые реакторы, по трубам которого через неподвижный слой катализатора передвигается реакционная смесь, а в межтрубном пространстве протекает теплоноситель.

Теплота реакции чаще всего используется с целью подогрева исходной смеси и получения водяного пара высокого давления. Это позволяет достичь высокого эксергического к.п.д. Однако такая конструкция реактора обладает высокой металлоемкостью из-за большого количества труб.

В аппаратах с насадкой шахтного типа (рис. 1.7а) зерна катализатора загружаются в навал по всей длине колонны. Исходный газ, нагреваясь в выносных теплообменниках, подается в центральную трубу с находящимся внутри электроподогревателем и в дальнейшем контактирует с катализатором. По всей высоте загрузки зерен расположены холодные байпасы.

В связи с этим наиболее распространенными в промышленности синтеза метанола являются адиабатические реакторы, в которых слой катализатора разделен на несколько частей (чаще всего четыре). В таких аппаратах (рис. 1.7б) с отдельными полками с катализатором отсутствуют внутренние теплообменники. Съем тепла обеспечивается путем подачи холодного синтез-газа через специальные ромбические распределительные устройства между полками с катализаторными слоями. При этом регулируется температура процесса и обеспечивается тщательное перемешивание холодного и горячего синтез-газа. Профиль температуры в подобном аппарате ступенчатый, при этом его постепенное повышение внутри слоя катализатора сменяется быстрым снижением при введении холодного газа. В такой схеме имеется наружный теплообменник для подогрева исходного сырья теплом уходящей реакционной массы, а избыточное тепло реакции используется с целью получения водяного пара высокого давления. Однако, для получения более высокого значения эксергетического к.п.д. лучше всего использовать только нужную часть реакционной массы, покидающей реактор, для подогрева исходного сырья, при этом оставшееся количество используется в котле-утилизаторе.

Конструкция аппарата с совмещенной полочной насадкой является более эффективной. Данные конструкции отличаются простотой и надежностью, при этом обеспечивая необходимый температурный режим по всей длине аппарата.

Еще одним вариантом протекания реакции синтеза метанола является осуществление ее в трехфазной системе (рис. 1.7в). Процесс протекает в жидкой фазе углеводорода, не вступающего в реакцию ни с одним из компонентов реакционной смеси. При этом гетерогенный катализатор с данной жидкостью образуют суспензию, через слой которой барботируется синтез-газ.

Избыточное тепло, выделяемое в результате реакции, утилизируется во внутренних теплообменниках или выносном парогенераторе за счет осуществления циркуляции жидкости.

Образуемый в результате реакции метанол уносится вместе с остаточным количеством синтез-газа через верх колонны, а его тепло используется для нагрева исходного сырья.

Водяной пар высокого давления, получаемый в результате утилизации избыточного тепла реакции, может быть использован в дальнейшем для привода турбокомпрессоров. При этом мятый пар с турбин тратится на осуществление процесса конверсии углеводородов в синтез-газ и ректификацию продуктов.

На сегодняшний день активно изучаются с целью введения в промышленные установки реакторы синтеза метилового спирта с выходом целевого продукта более пяти объемных процентов. Применение инертных газов, жидкостей или твердых веществ из-за их повышенной теплоемкости по сравнению с реакционной массой в качестве тепло съёмного элемента является наиболее перспективным направлением таких исследований.

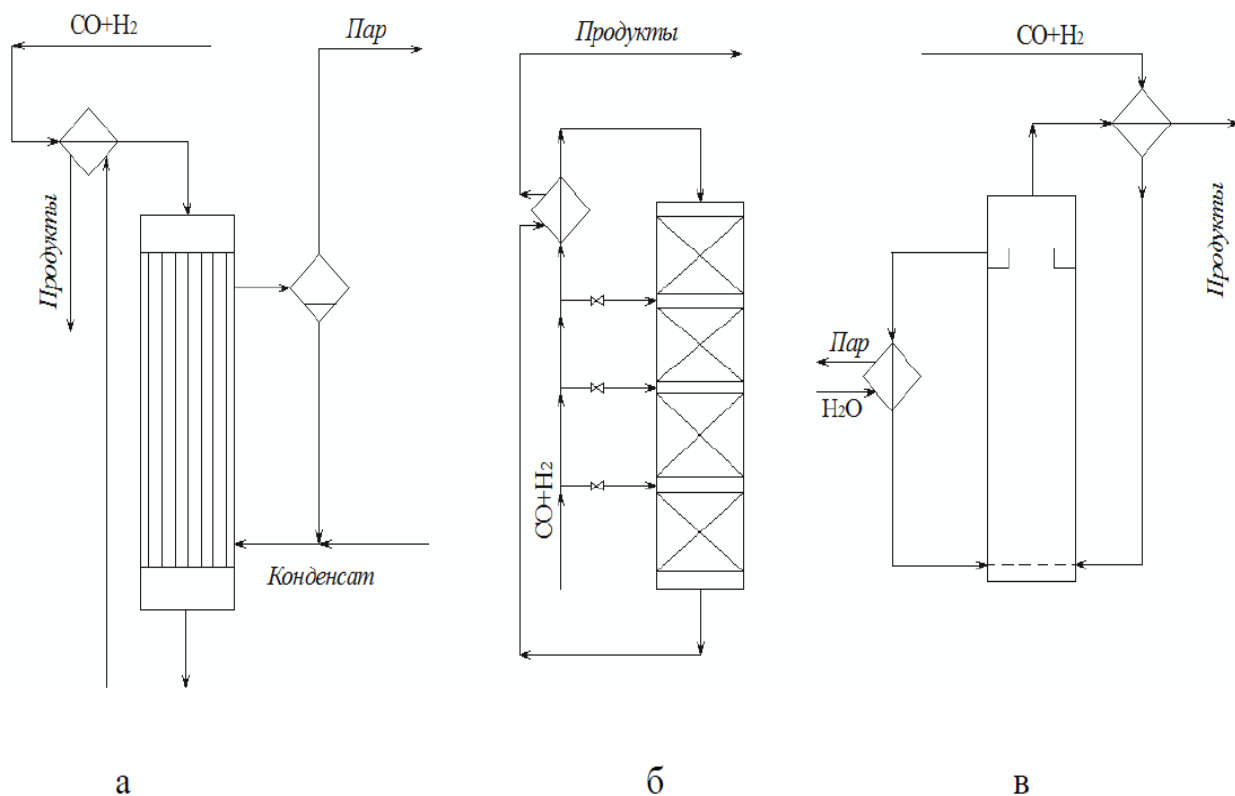


Рисунок 1.7 -Основные конструкции для синтеза метанола

а- Трубчатый реактор; б – адиабатический реактор с несколькими слоями катализатора; в – реактор для синтеза в трехфазной системе.

Американская фирма Chemical Systems разработала трехфазный реактор с псевдоожиженным слоем катализатора с использованием жидкости в качестве такого элемента [14-16]. Использование такой конструкции реактора позволяет достичь выхода метилового спирта более об. %.

Вместе в разработкой подобных конструкций ведутся исследования внедрения реактора, в котором в качестве теплосъемного элемента используются твердые частицы. При этом движение частиц в реакторе происходит вместе с газом [17–19]. Существует возможность использования адсорбента продуктов реакции в качестве такого элемента. Такой вариант обеспечит максимально высокую конверсию исходного синтез-газа в метиловый спирт. Вынос адсорбированных продуктов из слоя приводит к тому, что термодинамические ограничения перестают действовать.

В качестве твердого теплосъемного элемента можно использовать катализатор.

Схема аппарата с подвижным слоем реактора приведена на рис.1.8.

Исходный газ и катализатор передвигаются внутри колонны сверху вниз. Температуры сырья и катализатора в верхней части аппарата не отличаются друг от друга и равны 190–215°C. Температура катализатора на выходе из аппарата не должна быть более 270°C, именно этот показатель влияет на выбранную скорость перемещения катализатора внутри реактора.

Катализатор выводится из реактора и поступает в теплообменник 3, где происходит нагрев холодного газа теплом катализатора до температуры 180°C. Вместе с этим сам катализатор охлаждается до 240°C.

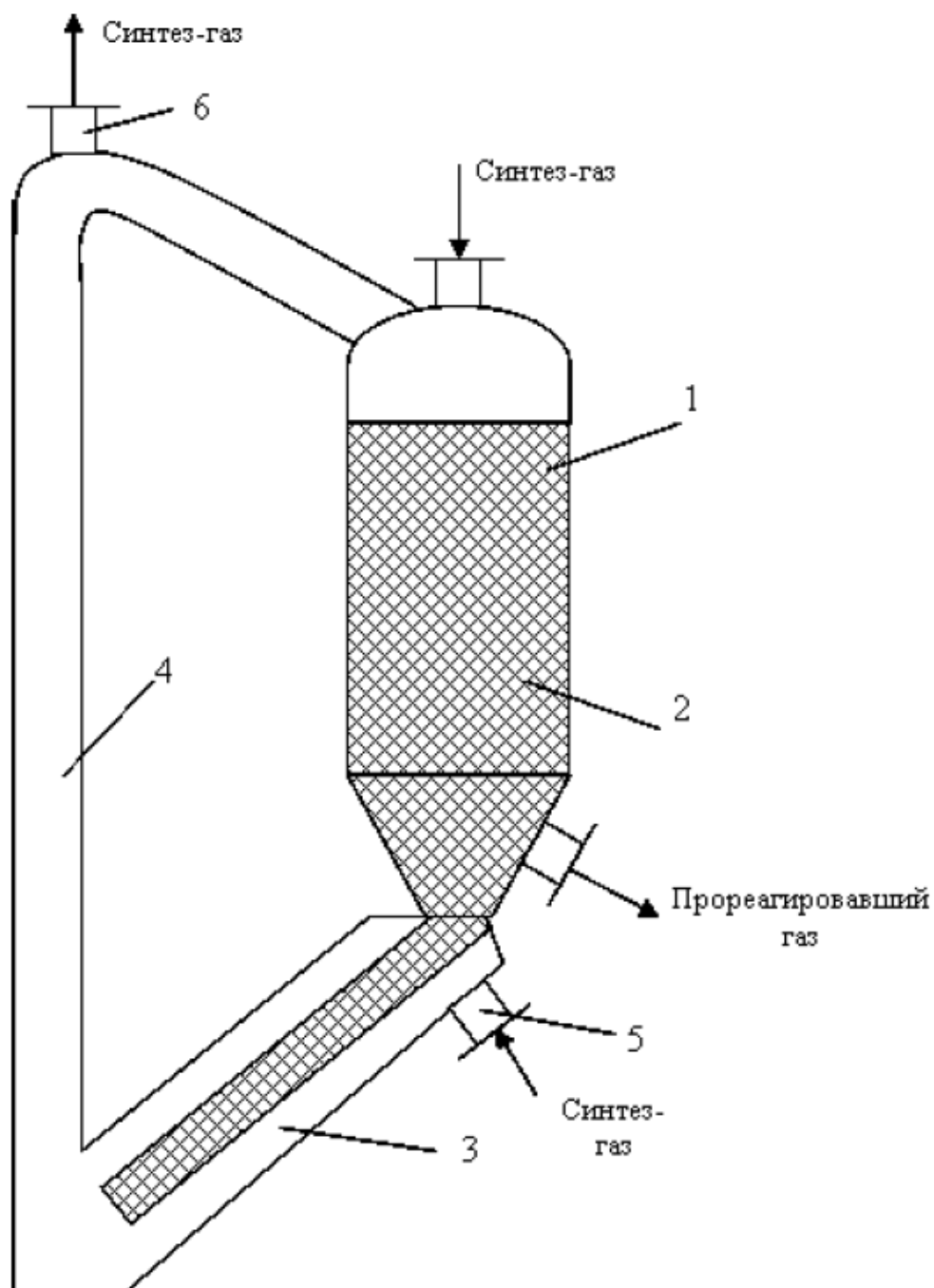
Далее катализатор по транспортной трубе 4 доставляется за счет лифт-эффекта на вход реактора синтез-газом. При перемещении по трубе катализатор и газ, смешиваясь, приобретают одинаковую температуру. Если количество синтез газа превышает необходимое для осуществления лифт-эффекта, то излишек его выходит через штуцер 6 и подается на охлаждение. Охлаждение осуществляется в холодильнике до тех пор, пока реагент не приобретёт требуемую температуру для входа в реакционную колонну, после чего подается на вход в аппарат. Если расход синтез-газа в транспортной трубе меньше, чем требуется для синтеза, то нехватку восполняют подачей синтез-газа через штуцер 7.

На рис.1.9 изображен реактор синтеза метанола с псевдоожиженным слоем катализатора.

Исходный синтез-газ поступает в низ реактора, предварительно нагревшись до температуры начала реакции 190-215°C. Нагревание реакционного газа происходит в рекуперативном теплообменнике за счет теплообмена с выходящим из реакторы потоком.

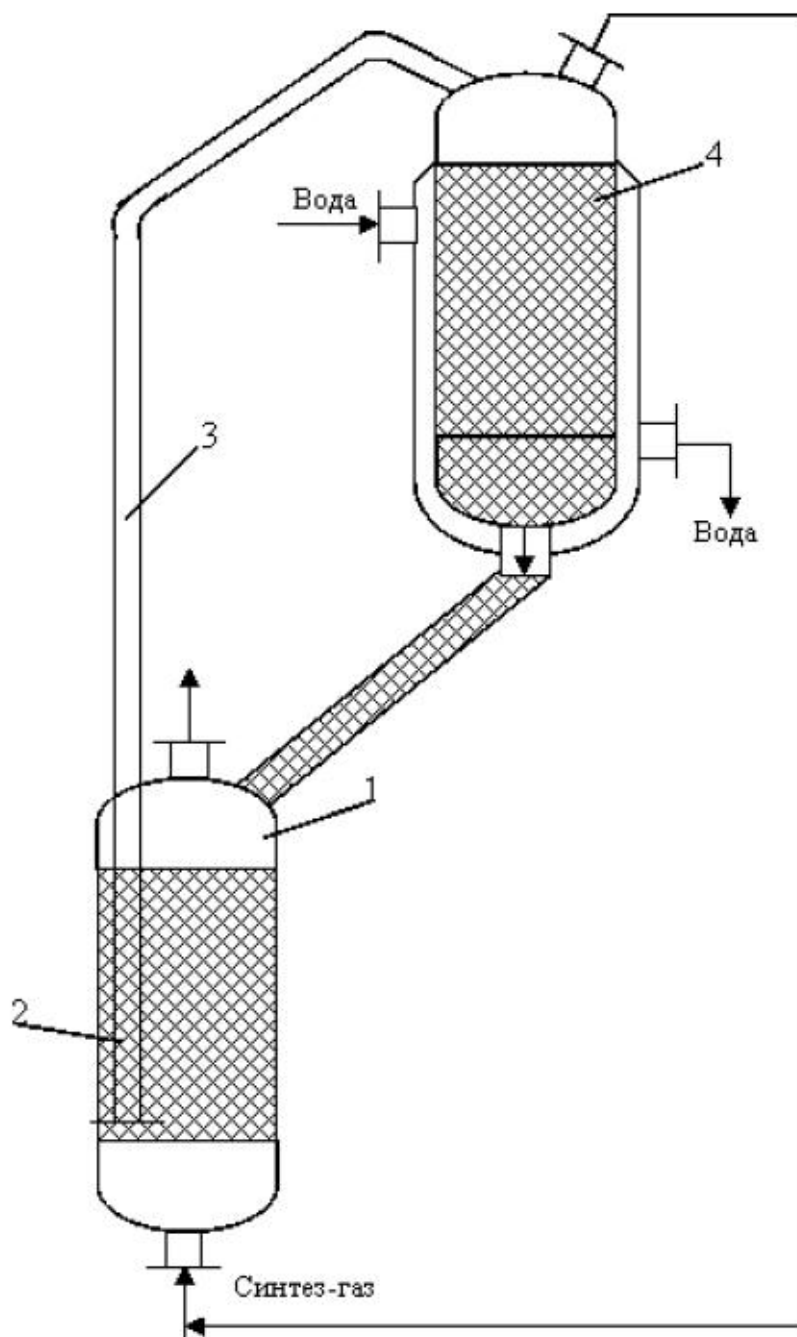
Низ колонны оборудован транспортной трубой, необходимой для вывода некоторого количества катализатора в холодильник 4. Там катализатор охлаждается до температуры 190 – 215 °С и самотеком поступает в колонну синтеза метилового спирта. Часть синтез-газа, которая через транспортную трубу выводится из зоны реакции, подается из холодильника на вход реактора. Благодаря тщательному перемешиванию катализатор обладает одинаковой температурой на протяжении всего псевдоожиженного слоя, не превышающей 260 – 270 °С. Температура катализатора поддерживается в данном диапазоне за счет изменения расхода катализатора, выходящего из холодильника.

Все приведенные конструкции аппаратов обеспечивают выход метилового спирта больше, чем в аппаратах метанола, применяемых в промышленности на сегодняшний день. Однако все они обладают некоторыми недостатками, ограничивающими их применение в схемах синтеза метилового спирта в промышленных масштабах.



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

Рисунок 1.8 - Схема реактора синтеза метанола с движущимся слоем катализатора



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

Рисунок 1.9 - Реактор синтеза метанола с псевдоожиженным слоем катализатора

К недостаткам аппаратов синтеза метанола с подвижным слоем катализатора можно отнести:

1. Наличие движущихся твердых зерен катализатора, что является причиной истирания катализатора, а также порчи оборудования (стенок и устройств, находящихся внутри аппарата).

2. Сложные технологические схемы из-за наличия аппаратов для разделения продуктов синтеза от частиц катализатора.

Реактор синтеза метилового спирта с неподвижным слоем катализатора не обременен данными недостатками.

В качестве реактора синтез метанола предложена конструкция, показанная на рис. 1.10 [13]. Реактор оборудован несколькими слоями катализатора. На каждом слое катализатора поддерживается квазиизотермический режим за счет встроенных теплообменников. Предлагаемая конструкция реактора обеспечивает получение метанола в количестве больше 5% об [20, 21].

Исходный газ на входе в реактор разделен на несколько потоков, количество которых равно количеству слоев катализатора в реакторе. Объем катализатора в каждом последующем слое возрастает за счет увеличения количества синтез-газа, проходящего через него.

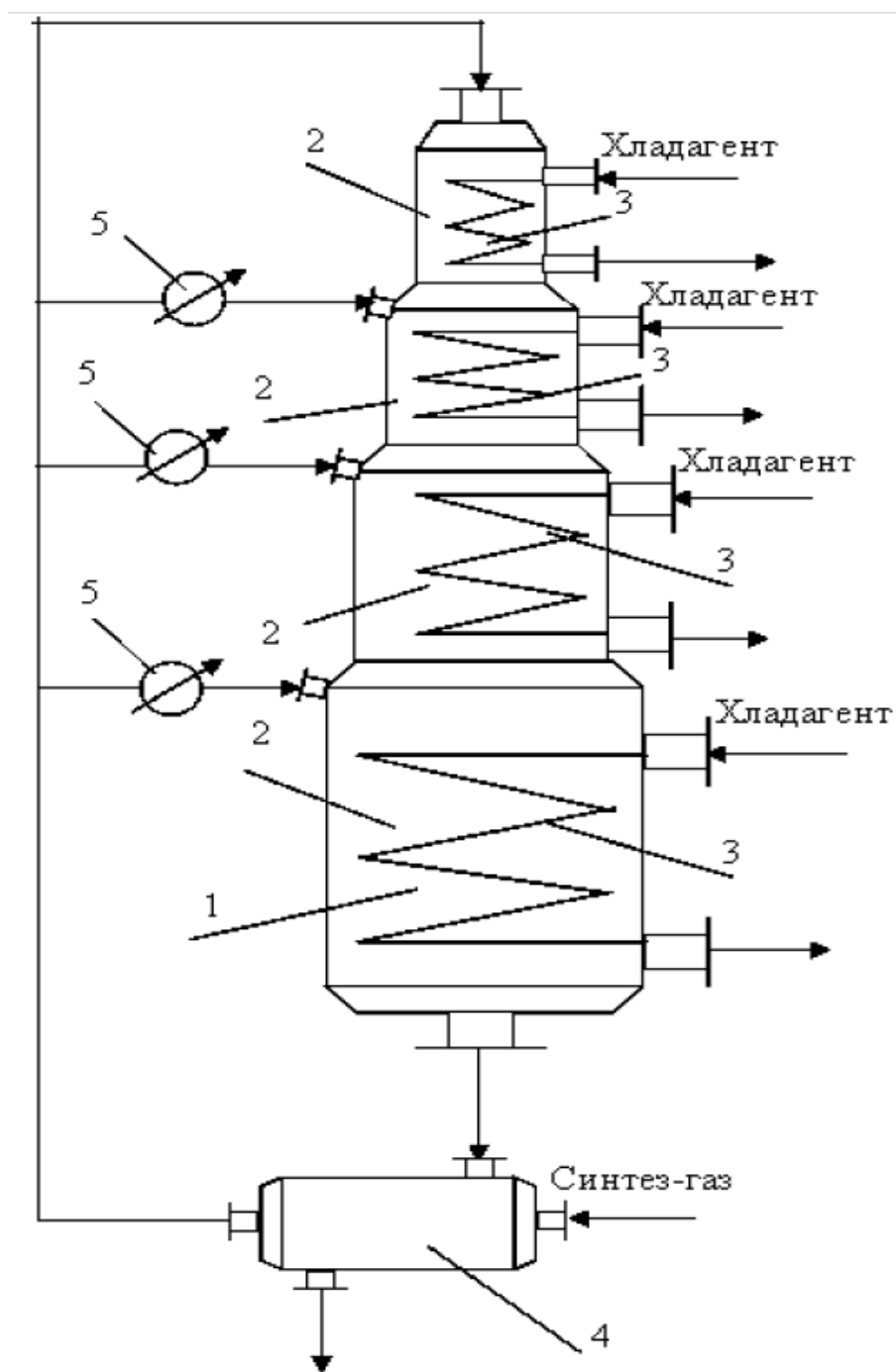
На входе в каждый слой катализатора температура подаваемого свежего синтез-газа равно температуре начала реакции синтеза метанола [22].

Для обеспечения необходимого температурного режима существует два варианта оформления процесса (рис. 1.11 а и б).

На рис. 1.11 а в качестве встроенного теплообменника используется теплообменник пластинчатой конструкции [23, 24]. В качестве холодного теплоносителя используется исходный не нагретый синтез-газ, количество которого в объемном отношении равно количеству газа, прошедшего через слой катализатора, в котором расположен данный теплообменник.

Подающийся на установку синтез-газ, предварительно нагреваемый рекуперативном теплообменнике 18 до 170-180°C теплом покидающей реакционную колонну смеси, проходит трубное пространство теплообменника 2 четвертого слоя. В данном аппарате газ нагревается до 240°C, обеспечивая изотермический режим для данного слоя катализатора. После этого синтез-газ делится на две части, одна из которых поступает в котел-утилизатор 6, охлаждаясь до температуры, необходимой для входа в четвертый слой, и поступает на вход в четвертый слой, смешиваясь с синтез-газом третьего слоя. Второй поток подается в котел-утилизатор 7, где происходит его охлаждение до температуры 170-180°C. После чего подается в теплообменник третьего слоя, там нагревается до 240-245°C и обеспечивает изотермический режим в третьем слое. И так далее до прохождения потоком первого слоя.

На рис. 1.11б синтез-газ нагревается отходящими из реактора газами до температуры 170-180°C в рекуперативном теплообменнике 7. Далее разделяется на количество потоков, равное количеству слоев катализатора (в данном случае четыре потока). Первый поток нагревается в теплообменнике 6 до температуры начала реакции 210-215°C и поступает на первый слой катализатора. Остальные потоки делятся еще на два. Один из которых – больший – направляется в теплообменник, где нагревается до температуры 240-245°C, а другой поток – меньший – смешивается с синтез-газом из предыдущего слоя катализатора, поддерживая температуру на входе в катализаторный слой.



1 – реактор; 2 – слои катализатора; 3- встроенные теплообменники; 4 – рекуперативный теплообменник; 5 – холодильники для поддержания температуры на входе в катализатор

Рисунок 1.10 –Реактор синтеза метанола с последовательно расположенными неподвижными слоями катализатора

Для поддержания температурного режима слоя катализатора более близкого к изотермическому необходимо во встроенные пластинчатые

теплообменники подавать либо газ в количестве значительно большем, чем расход синтез-газа, поступающего в слой катализатора, либо жидкость [25].

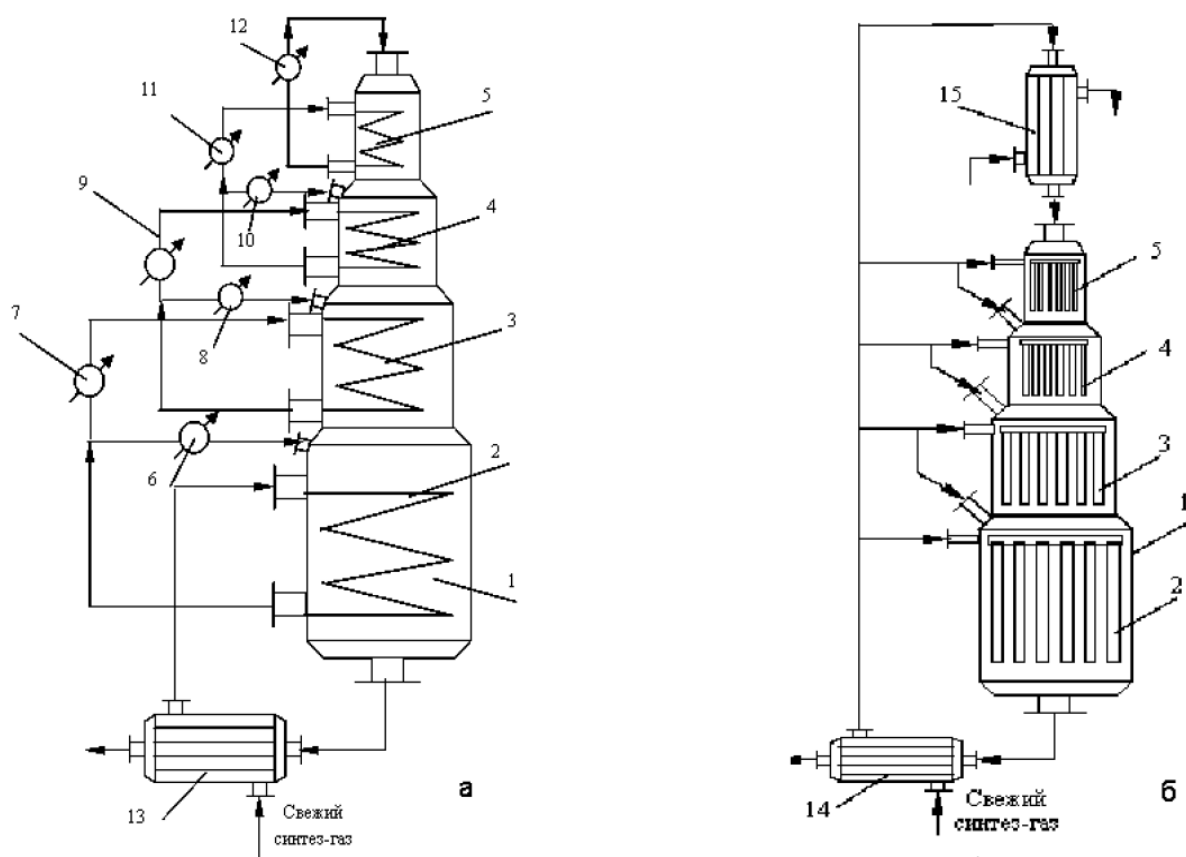


Рисунок 1.11 – Схемы снятия тепла в реакторе синтеза метанола

1 – реактор; 2, 3, 4, 5 – встроенные теплообменники; 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 – котлы-утилизаторы; 13, 14 – рекуперативный теплообменник; 15 – подогреватель.

Адиабатические реакторы характеризуются отсутствием внешней системы охлаждения в зонах реактора. Существуют различные типы адиабатических реакторов. Реакторы охлаждения охлаждают реакционный газ добавляя холодный реакционный газ по всему реактору. Другие реакторы представляют собой серию небольших каталитических слоев с промежуточным охлаждением. Общая конструкция реактора закалки показана на рис. 1.12а. Профиль показывает точки впрыска охлаждающего газа, при котором температура газа уменьшается, а также метанольную

фракцию. Для сравнения реактор с промежуточным охлаждением на рис. 1.12б.

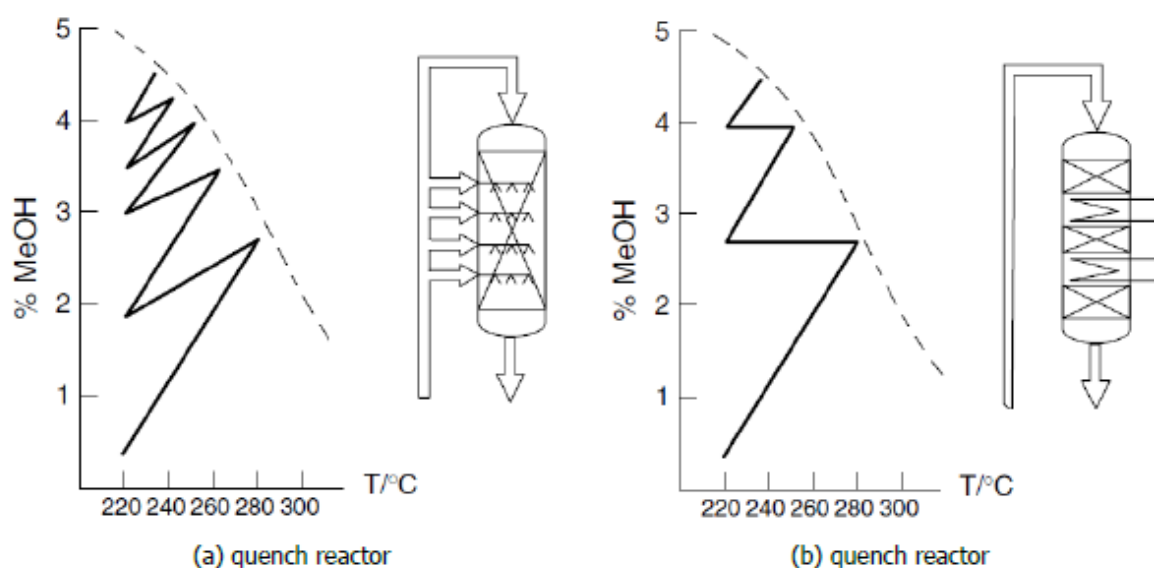


Рисунок 1.12 - Профили конверсии (сплошная линия) и кривые равновесия (пунктирная линия) метанольных реакторов

Проблема адиабатических реакторов - это уровни температуры в реакторах. Высокие температуры могут развиваться в слоях катализатора, что приводит к снижению производительности и сокращению срока службы катализатора за счет спекания. Традиционное направление потока этих реакторов является осевым, что обеспечивает очень простую конструкцию аппарата, но относительно большие перепады давления или большие диаметры колонн, поскольку малые диаметры обеспечивают высокие скорости газа. Большие диаметры приводят к высоким затратам материала, поэтому разные компании разработали радиальные проточные реакторы, которые демонстрируют низкие перепады давления, их можно легко масштабировать, но требуют более сложных конструкций и следовательно дороже.

Эти более сложные конструкции не обладают преимуществами адиабатических реакторов, имеющих легкий дизайн, простоту в эксплуатации и низкую стоимость.

В таблице 1.4 приведены основные конструкции часто используемых реакторов синтеза метанола и их производители.

Таблица 1.4 – Распространенные конструкции реакторов

Компания/вид реактора	Особенности конструкции
1	2
<p>Johnson Matthey/ Davy Process Technology</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • от 50 до 100 бар • 270 ° C • охлаждение реактора • поток в осевом или радиальном направлении • осевое направление простое но большое • радиальное направление сложный внутренний дизайн но компактный • для небольших приложений
<p>Casale and ICI</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • похоже на процесс Джонсона Матти / Дэви Технологический реактор • улучшенное перераспределение гасящего газа • сепарационные каталитические слои • Производительность метанола увеличилась на 20%
<p>Haldor Topsøe</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • Собирающий-смешивающий-распределяющий реактор • охлаждение реактора • радиальный поток через слой катализатора осевой поток до утолнения • каталитические слои располагают плиты и разделены вертикальными опорными балками • повышенная конверсия и лучший контроль

Компания/вид реактора	Особенности конструкции
1	2
	температуры
<p data-bbox="244 432 600 461">Kellog, Brown and Root</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • серия адиабатических реакторов с промежуточным охлаждением • сферическая форма • газ поступает снаружи к внутренней оболочке • Катализатор загруженный вокруг внутренней оболочки • возможны тонкие внешние стены → низкая стоимость транспортировки и производства
<p data-bbox="244 947 576 976">Toyo Engineering Company</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • радиальный поток с концентрическими слоями катализатора • промежуточное охлаждение • охлаждение кипящей воды • хороший контроль температуры • слой катализатора на 30% меньше чем у обычного реактора охлаждения • хорошая рекуперация тепла • низкое падение давления независимо от высоты реактора • легкое масштабирование за счет увеличения высоты реактора

2.1 Технология синтеза метанола ООО «ТОМЕТ»

Технологическая схема синтеза метанола ООО «ТОМЕТ» изображена на рис. 2.1.

Свежий конвертированный газ от стадии конверсии метана с температурой после нагревания до температуры реакции теплообменниках Т-2 и Т-1 поступает на всас двухступенчатого компрессора синтез-газа К-1. Конструкция данного компрессора позволяет объединить поток свежего синтез-газа от рецикловым синтез-газом стадии синтеза метанола.

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 целевых реакций, но при этом растут энергозатраты на компримирование и капитальные 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.

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.

Синтез метанола осуществляется в горизонтальном реакторе Р-1 при температуре 210 - 240°C и давлении 0,6 – 10,3 МПа на катализаторе Alvigo СНМ-1 (Северодонецкий низкотемпературный медный катализатор). .

Сера в любой форме является ядом для катализатора, применяемого в процессе синтеза метанола.

Катализатор подвергается так же отравляющему воздействию соединений хлора тяжелыми, щелочными металлами и мышьяком. Это является причиной применения только деминерализованной воды при проведении гидравлических испытаний оборудования и трубопроводов стадии синтеза метанола.

Общий объем катализатора разделен на четыре секции и расположен в реакторе Р-1. Изотермическое течение процесса в данном реакторе обеспечивается путем отвода и утилизации избыточного тепла реакции в котлах-утилизаторах КУ-1, КУ-2, которые встраиваются в конструкцию реакционного аппарата, разделяя секции между собой.

Избыточное тепло реакции, выделяющееся при прохождении реакционной массой третьей секции, отводится с использованием

встроенного теплообменника Т-1, расположенного между третьей и четвертой секциями.

Максимально высокий эксергетический к. п. д., т.е. наиболее эффективный энерготехнологический режим реакционного блока, достигается путем рекуперации большего количества тепла процесса в котлах-утилизаторах КУ-1,2, расположенных между секциями в колонне синтеза Р-1. При этом необходимое количество теплоты для нагрева исходного газа перед входом его в реакционную колонну используется в теплообменниках Т-1,2.

Выходящий реакционный поток из колонны синтеза Р-1 поступает в теплообменник Т-2 для охлаждения до температуры 120 - 240°C рециркулирующим газом.

После охлаждения поток поступает в водяной конденсатор Т-3 и далее направляется на разделение в сепаратор С-1. В сепараторе происходит выделение метанола-сырца из несконденсированных газов.

Неконденсируемые газы "циркуляции" возвращаются на всас циркуляционной ступени компрессора К-1 с температурой 30 - 50°C и давлением 9,66 – 9,9 МПа.

Некоторое количество циркуляционного после сепаратора С-1 сбрасывается в виде продувочного потока с температурой 30 - 50°C и давлением 0,7 - 4,0 Мпа на стадии гидросероочистки и конверсии метана.

Метанол-сырец, выходящий с низа сепаратора С-1, поступает в сепаратор метанола-сырца С-2. Газовая фаза из сепаратора С-2 направляется с температурой 30 - 50°C и давлением не более 0,3 МПа в систему топливного газа на горелки печей, а жидкий метанол-сырец выдается в сборник метанола-сырца Е-1.

Далее метанол-сырец с температурой 40 - 60°C з сборника Е-1 подается в колонну отгонки легких фракций РК-1.

Для увеличения относительной летучести легкокипящих примесей по отношению к метиловому спирту в питании колонны РК-1 должно создаваться концентрация воды не менее 20% (вес.). С этой целью некоторое количество потока кубовой воды ректификационной колонны РК-2 подается в сепаратор метанола-сырца С-2.

Легкокипящие примеси образуют с водой азеотропную смесь. Температурой кипения такой смеси по отношению к метанолу значительно меньше, это свойство и позволяет удалить примеси из метанола-сырца.

Параметры работы колонны РК-1:

Давление верха колонны	0,025 – 0,2 МПа
Температура верха	74-85 °С
Температура куба	40 - 120 °С
Давление куба колонны	не более 0,12 МПа

Метанолсодержащие легколетучие пары уходят с верхней тарелки колонны и подаются в конденсатор Т-4. После охлаждения поток поступает в сепаратос С-3, где происходит отделение остаточного количества метанола. Жидкая фаза из С-3 в качестве флегмы подается на верхнюю тарелку колонны РК-1.

Газовая фаза из сепаратора С-3, состоящая из легколетучих компонентов, сбрасывается с температурой 30 - 50°C и давлением 0,025 –0,05 МПа (0,25 – 0,5 кгс/см²) в коллектор легких фракций на стадию конверсии метана.

Такая схема необходима для исключения потерь метанола с отдувкой.

Кубовая жидкость колонны РК-1 с температурой 40 - 120°C подается на тарелки питания товарной колонны получения метанола-ректификата РК-2.

Подвод тепла в колонну РК-2 осуществляется через кубовый кипятильник Т-7.

Температура куба колонны	40 - 100 °С
Давление куба	0,055 – 0,2 МПа
Температура питания	25-60 °С
Температура верха	40 - 100 °С
Давление верха	0,05 – 0,2 МПа

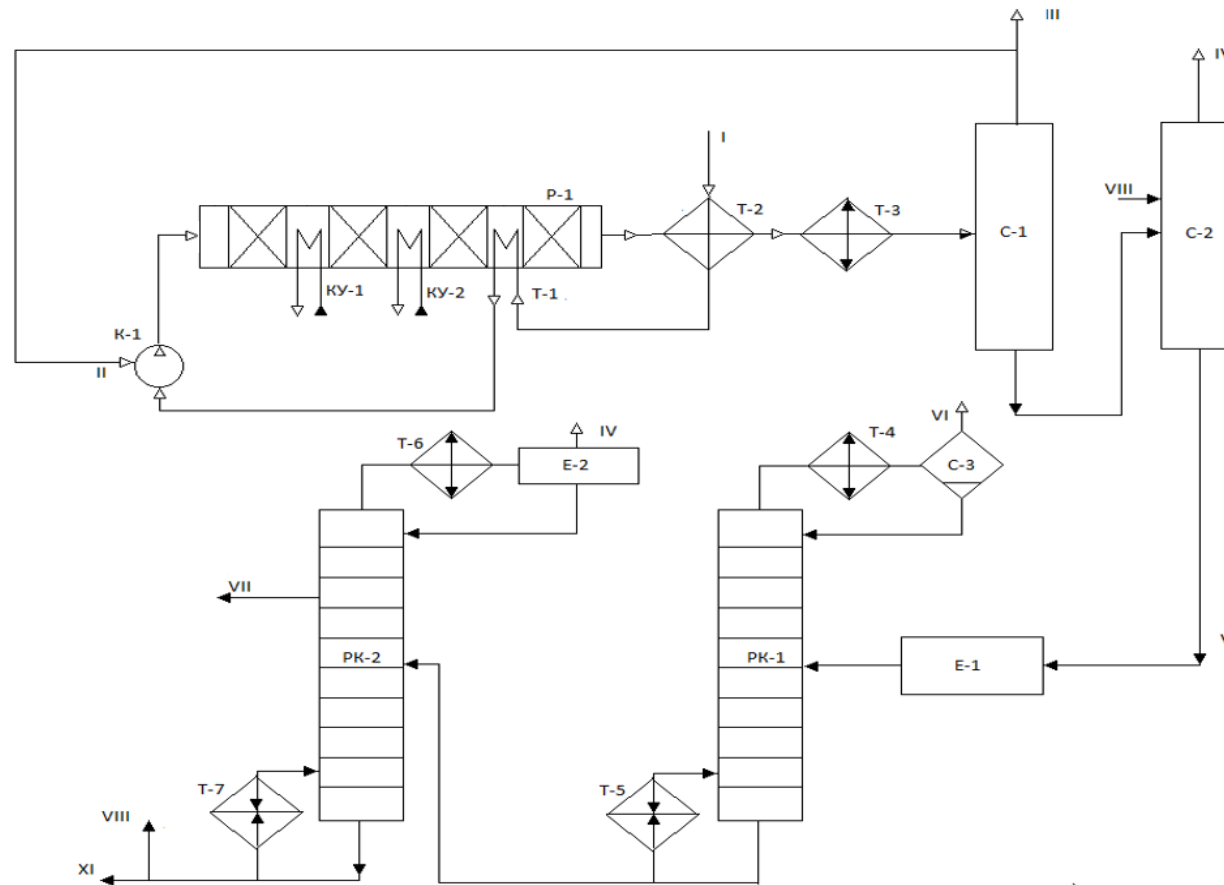
Пары метанола с верхней тарелки РК-2, содержащие метанол и небольшие количества легколетучих компоненттов, направляются на охлаждение в теплообменник Т-6. Там происходит процесс конденсации метанола, после чего поток направляется в сборник флегмы Е-2.

Флегма с температурой 40 - 100°C подается по уровню на верхнюю тарелку колонны РК-2.

Легколетучие примеси из сборника Е-2 периодически, по мере накопления, сдуваются на факел.

Метанол-ректификат отбирается с тарелки №3 и выдается на склад метанола.

Кубовая вода откачивается в ХЗК предприятия. Предусмотрен рецикл части данного потока обратно в сепаратор метанола-сырца С-2, для поддержания содержания воды в питании колонны отгонки легких фракций не менее 20% (вес.) и абсорбции метанола из газовой фазы сепаратора С-2 [26].



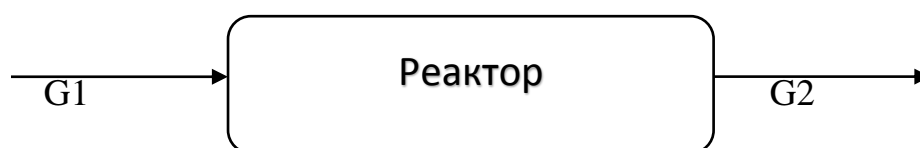
K-1 – компрессор; P-1 – реактор синтеза метанола; T-1,2,3,4,5, 6, 7 – теплообменники; КУ-1,2 – котел-утилизатор; C-1,2,3 – сепараторы, РК-1,2 – ректификационные колонны, E-1,2 – сборники

I – свежий синтез-газ; II – циркуляционный синтез-газ; III – газы на стадии гидросероочистки конверсии метана; IV – газы на факел; V – метанол-сырец; VI – газы на стадию конверсии метана; VII – метанол-ректификат; VIII – вода в C-2; XI – вода в ХЗК предприятия.

Рисунок 2.1 – Принципиальная схема производства метилового спирта

2.2 Материальный баланс существующего реактора

Схема движения материальных потоков представлена на рис. 2.2.



где $G1$ – синтез-газ; $G2$ – реакционная смесь.

Рисунок 2.2 - Схема материальных потоков отделения синтеза и ректификации

Исходные данные для расчета:

1. Мощность установки 450 тыс. тонн в год;
2. Составы входящего в реактор и выходящего из него потоков представлены в табл. 2.1.

Таблица 2.1 – Состав материальных потоков [регламент]

Компонент:	Содержание, мол. %	
	G1	G2
CO ₂	3,0582	1,5107
CO	3,8193	0,3657
N ₂	2,2318	2,4906
H ₂ O	0,1023	2,0163
CH ₄	23,5	26,2254
CH ₃ OH	0,3174	6,1529
H ₂	66,8893	61,1472
Ar	0,0817	0,0912

Часовая производительность реактора по метанолу:

$$G_{\text{метанол}} = 450000000 / 335 \cdot 24 = 55970 \text{ кг/ч.}$$

$$g_{\text{метанол } 1} = G_{\text{метанол } 1} / M_{\text{метанол}}$$

$$g_{\text{метанол}} = 55970 / 32 = 1749 \text{ кмоль/ч}$$

Для расчета мольного расхода компонентов используется следующая формула:

$$g_i = \frac{g_{\text{метанол}} \cdot \chi_i}{\chi_{\text{метанол}}},$$

где g_i – мольный расход i -го компонента, моль/ч;

χ_i – мольная концентрация i -го компонента, %.

Для перехода от мольного расхода к массовому используется формула:

$$G_i = g_i \cdot M_i,$$

где G_i – массовый расход i -го компонента, кг/ч;

M_i – молярная масса i -го компонента, кг/кмоль.

Для расчета массовой доли компонента в смеси используется следующая формула:

$$W_i = \frac{G_i}{G_{\text{поток}}} \cdot 100\%,$$

где W_i – массовая доля вещества, %;

$G_{\text{поток}}$ – массовый расход синтез-газа (G_1) или реакционной смеси (G_2), кг/ч.

Результаты расчета приведены в табл. 2.2.

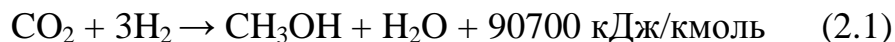
Таблица 2.2 – Материальный баланс реактора синтеза метанола

Компонент	Приход, G_1			Расход, G_2		
	кг/ч	кмоль/ч	%	кг/ч	кмоль/ч	%
CO ₂	42685,65	970,13	16,23	18894,74	429,43	7,18
CO	33923,85	1211,57	12,90	2910,67	103,95	1,11
N ₂	19823,33	707,98	7,54	19823,12	707,97	7,54
H ₂ O	584,13	32,45	0,22	10316,62	573,15	3,92
CH ₄	119275,47	7454,72	45,35	119275,72	7454,73	45,35
CH ₃ OH	3221,96	100,69	1,23	55968,00	1749,00	21,28
H ₂	42437,52	21218,76	16,14	34762,94	17381,47	13,22
Ar	1036,68	25,92	0,39	1036,97	25,92	0,39
Итого:	262988,78	31722,20	100,00	262988,78	28425,62	100,00

2.2 Тепловой баланс существующего реактора

Исходные данные для расчета:

1. Тепловой эффект реакций:



2. Данные материального баланса;

3. Температура потока на входе составляет 200°C; на выходе - 230°C.

Общая формула для расчета теплового баланса:

$$Q_p + Q_{\text{вх}} = Q_{\text{вых}} + Q_{\text{отв}} + Q_{\text{потерь}},$$

где Q_p – тепловой эффект химических реакции, протекающих в реакторе;

$Q_{\text{вх}}$ – физическое тепло веществ, поступающих в реактор;

$Q_{\text{вых}}$ – физическое тепло покидающих реактор веществ (продуктов);

$Q_{\text{отв}}$ – тепло, которое необходимо подводить в систему или отводить из системы для обеспечения необходимого температурного режима процесса;

$Q_{\text{потерь}}$ – потери тепла в окружающую среду.

Количество тепла, образующееся в результате химических реакций (2.1-2.2):

$$Q_p = Q_p (2.1) + Q_p (2.2)$$

$$Q_{p(2.1)} = g_{\text{CO}_2(2.1)} \cdot 90700 = (970,13 - 429,43) \cdot 90700 = 49041490 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{p(2.2)} = g_{\text{CO}(2.2)} \cdot 49500 = (1211,57 - 103,95) \cdot 49500 = 54827190 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_p = 49041490 + 54827190 = 103868680 \text{ кДж/ч}.$$

Физическое тепло веществ, поступающих и покидающих реактор, рассчитывается по формуле:

$$Q_{вх} = c \cdot g \cdot T,$$

где c – молярная теплоемкость вещества при данной температуре, Дж/моль·К;

g - мольный расход вещества, моль/ч;

T – температура вещества на входе в реактор, К.

Температура потока на входе в реактор составляет 200 °С (473 К). Теплоемкости исходных веществ при данной температуре рассчитываются по формулам:

$$C_p = a + bT + c/T^2$$

или

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^2$$

Результаты расчетов теплоемкостей исходных веществ, поступающих в реактор, приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3. Результаты расчета молярных теплоемкостей реагентов при $T = 473$ К

Вещество	Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$				C_p , Дж/моль·К
	a	b	c	d	
H ₂	27,28	$3,26 \cdot 10^{-3}$	$0,502 \cdot 10^5$	-	29,05
N ₂	27,87	$4,27 \cdot 10^{-3}$	-	-	29,89
CH ₄	17,45	$60,46 \cdot 10^{-3}$	$1,117 \cdot 10^{-6}$	$-7,20 \cdot 10^{-9}$	45,54
CO	28,41	$4,10 \cdot 10^{-3}$	$-0,46 \cdot 10^5$	-	30,14
CO ₂	44,14	$9,04 \cdot 10^{-3}$	$-8,53 \cdot 10^5$	-	44,60
H ₂ O	30	$10,71 \cdot 10^{-3}$	$0,33 \cdot 10^5$	-	35,21
CH ₃ OH	15,28	$105,2 \cdot 10^{-3}$	$-31,04 \cdot 10^{-6}$	-	58,10

Физическое тепло веществ, поступающих в реактор:

$$Q_{\text{H}_2} = 29,05 \cdot 21218,76 \cdot 473 = 291559554,6 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{N}_2} = 29,89 \cdot 707,98 \cdot 473 = 10009400 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{CH}_4} = 45,54 \cdot 7454,72 \cdot 473 = 160577799,8 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{CO}} = 30,14 \cdot 1211,57 \cdot 473 = 17272408,47 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{CO}_2} = 44,60 \cdot 970,13 \cdot 473 = 20465668,45 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 35,21 \cdot 32,45 \cdot 473 = 540433,0085 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{CH}_3\text{OH}} = 58,10 \cdot 100,69 \cdot 473 = 2767092,097 \text{ кДж/ч}.$$

Суммарное тепло, вносимое в реактор реагентами, рассчитывается по формуле:

$$Q_{\text{вх}} = \sum Q_i$$

$$Q_{\text{вх}} = 503192356,4 \text{ кДж/ч}.$$

Общее количество теплоты, поступающей в реактор, рассчитывается по формуле:

$$Q_{\text{пр}} = Q_{\text{р}} + Q_{\text{вх}}$$

$$Q_{\text{пр}} = 103868680 + 503192356,4 = 607061036,4 \text{ кДж/ч}.$$

Продукты реакции уходят с температурой 230°C (503 К). Результаты расчета теплоемкостей веществ, покидающих реактор при данной температуре, приведены в табл. 2.4.

Таблица 2.4. Результаты расчета молярных теплоемкостей веществ, покидающих реактор при $T = 503 \text{ K}$

Вещество	Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$				C_p , Дж/моль·К
	a	b	c	d	
H ₂	27,28	$3,26 \cdot 10^{-3}$	$0,502 \cdot 10^5$	-	29,12
N ₂	27,87	$4,27 \cdot 10^{-3}$	-	-	30,02
CH ₄	17,45	$60,46 \cdot 10^{-3}$	$1,117 \cdot 10^{-6}$	$-7,20 \cdot 10^{-9}$	47,23
CO	28,41	$4,10 \cdot 10^{-3}$	$-0,46 \cdot 10^5$	-	30,29
CO ₂	44,14	$9,04 \cdot 10^{-3}$	$-8,53 \cdot 10^5$	-	45,32
H ₂ O	30	$10,71 \cdot 10^{-3}$	$0,33 \cdot 10^5$	-	35,52
CH ₃ OH	15,28	$105,2 \cdot 10^{-3}$	$-31,04 \cdot 10^{-6}$	-	60,34

Физическое тепло покидающих реактор веществ:

$$Q_{\text{H}_2} = 29,12 \cdot 17381,47 \cdot 503 = 254592648,4 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{N}_2} = 30,02 \cdot 707,97 \cdot 503 = 10690389,48 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{CH}_4} = 47,23 \cdot 7454,73 \cdot 503 = 177099472,1 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{CO}} = 30,29 \cdot 103,95 \cdot 503 = 1583768,687 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{CO}_2} = 45,32 \cdot 429,43 \cdot 503 = 9789269,103 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 35,52 \cdot 573,15 \cdot 503 = 10240218,86 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{CH}_3\text{OH}} = 60,34 \cdot 1749,00 \cdot 503 = 53083933,98 \text{ кДж/ч}.$$

Суммарное тепло покидающих реактор веществ находим по формуле:

$$Q_{\text{ВЫХ}} = \sum Q_{\text{прод}}$$

$$Q_{\text{ВЫХ}} = 517079700,6 \text{ кДж/ч}.$$

Потери тепла в реакторе примем равными 3%:

$$Q_{\text{потерь}} = 0,03 \cdot 607061036,4 = 18211831,092 \text{ кДж/ч}.$$

Тепло, которое необходимо уводить из реактора для поддержания $T_{\text{вых}} = 503 \text{ K}$:

$$Q_{\text{отв}} = Q_{\text{пр}} - Q_{\text{вых}} - Q_{\text{потерь}}$$

$$Q_{\text{отв}} = 607061036,4 - 517079700,6 - 18211831,092 = 71769504,708 \text{ кДж/ч.}$$

Тепловой баланс реактора синтеза метанола представлен в табл. 2.5.

Таблица 2.5. Тепловой баланс процесса

Приход тепла	кДж/ч	Расход тепла	кДж/час
Тепло реагентов	503192356, 4	Тепло продуктов	517079700, 6
Тепловой эффект химических превращений	103868680, 0	Отводимое тепло	71769504,7
		Потери тепла в окружающую среду	18211831,1
Итого:	607061036, 4	Итого:	607061036, 4

3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Выбор способа модернизации

На сегодняшний день на ООО «ТОМЕТ» в производстве метилового спирта используется конструкция реактора, разработанная фирмой «Метанол Казале».

Данная фирма создала многосекционную конструкцию реактора с промежуточным охлаждением. Реактор расположен горизонтально (рис. 3.1).

Горизонтальная конструкция со встроенными теплообменниками и котлами-утилизаторами может быть применима в условиях процесса, когда необходимо рекуперировать избыток тепла процесса паром при давлении, пригодном для ректификации продукта.

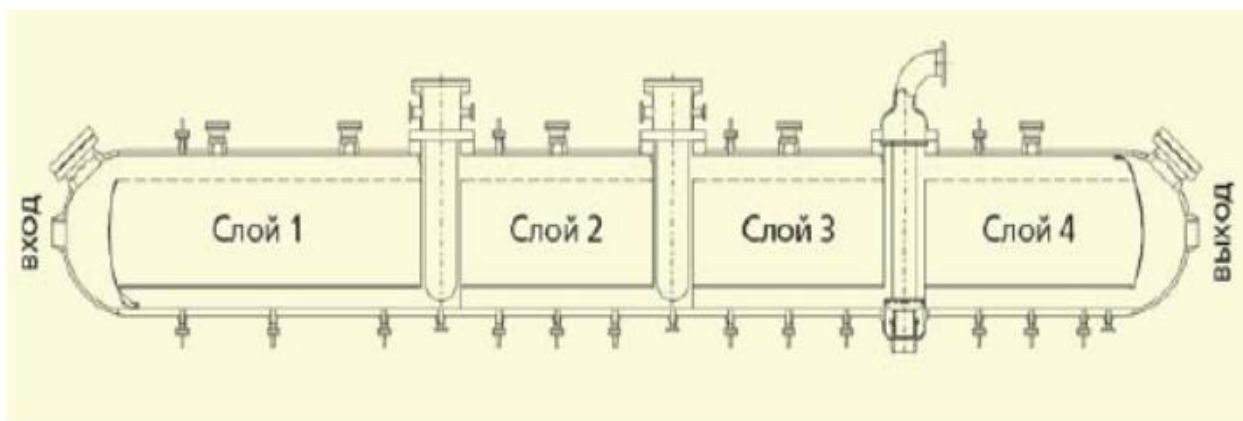
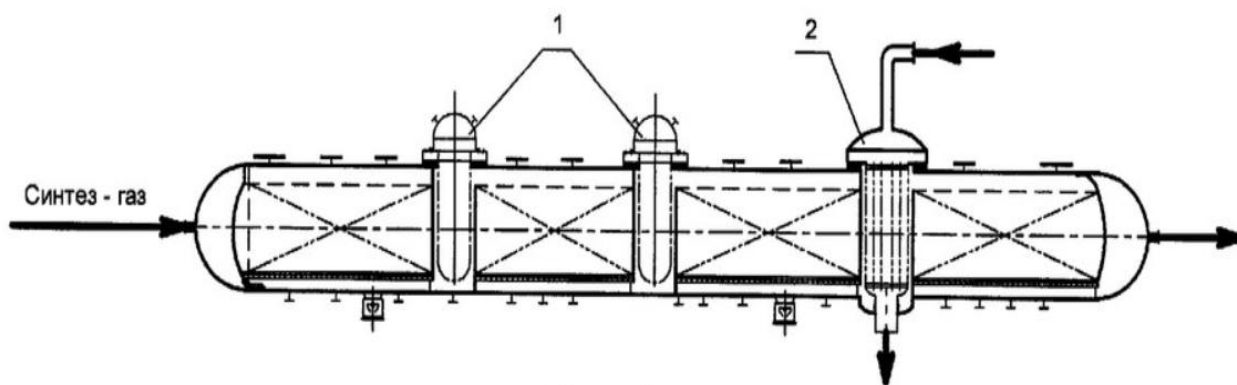


Рисунок 3.1 – Горизонтальная колонна синтеза метанола

Схема горизонтального реактора имеет в основе принцип модульной конструкции. Т.е. в зависимости от требований процесса возможно изменение конструкции аппарата по количеству полок и аппаратов, применяемых для охлаждения.

Возможны конструкции реактора с двумя, тремя или четырьмя катализаторными полками, где промежуточное охлаждение может производиться с помощью теплообменников или котлов-утилизаторов, используемых в качестве теплоносителя исходного сырья, воды или водяного пара [27].

На ООО «ТОМЕТ» реактор синтеза метанола представлен четырьмя катализаторными зонами при их объемном соотношении $(1,20-1,40):(0,85-0,95):(0,9-1,2):(0,9-1,1)$, разделенными двумя котлами-утилизаторами и одним теплообменником (рис. 3.2) [28].



1 – котлы-утилизаторы, 2 – теплообменник

Рисунок 3.2 – Реактор синтеза метанола ООО «ТОМЕТ»

В данной работе предлагается заменить первую секцию реактора на трубчатый реактор (рис. 3.3).

При этом конвертированный газ проходит первую реакцию по трубному пространству, внутри которого расположен катализатор. Технологическая схема проекта представлена на рис. 3.4. На рис. 3.5-6 дана характеристика потоков и аппаратуры (из графической части проекта).

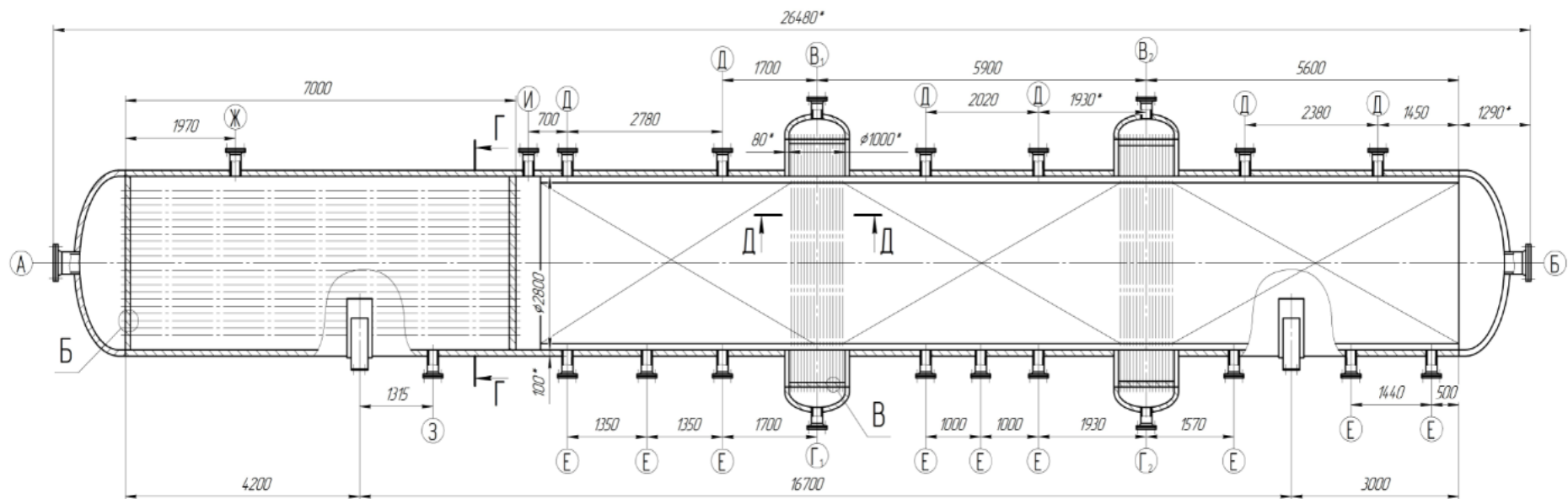


Рисунок 3.3 – Общий вид проектируемого реактора

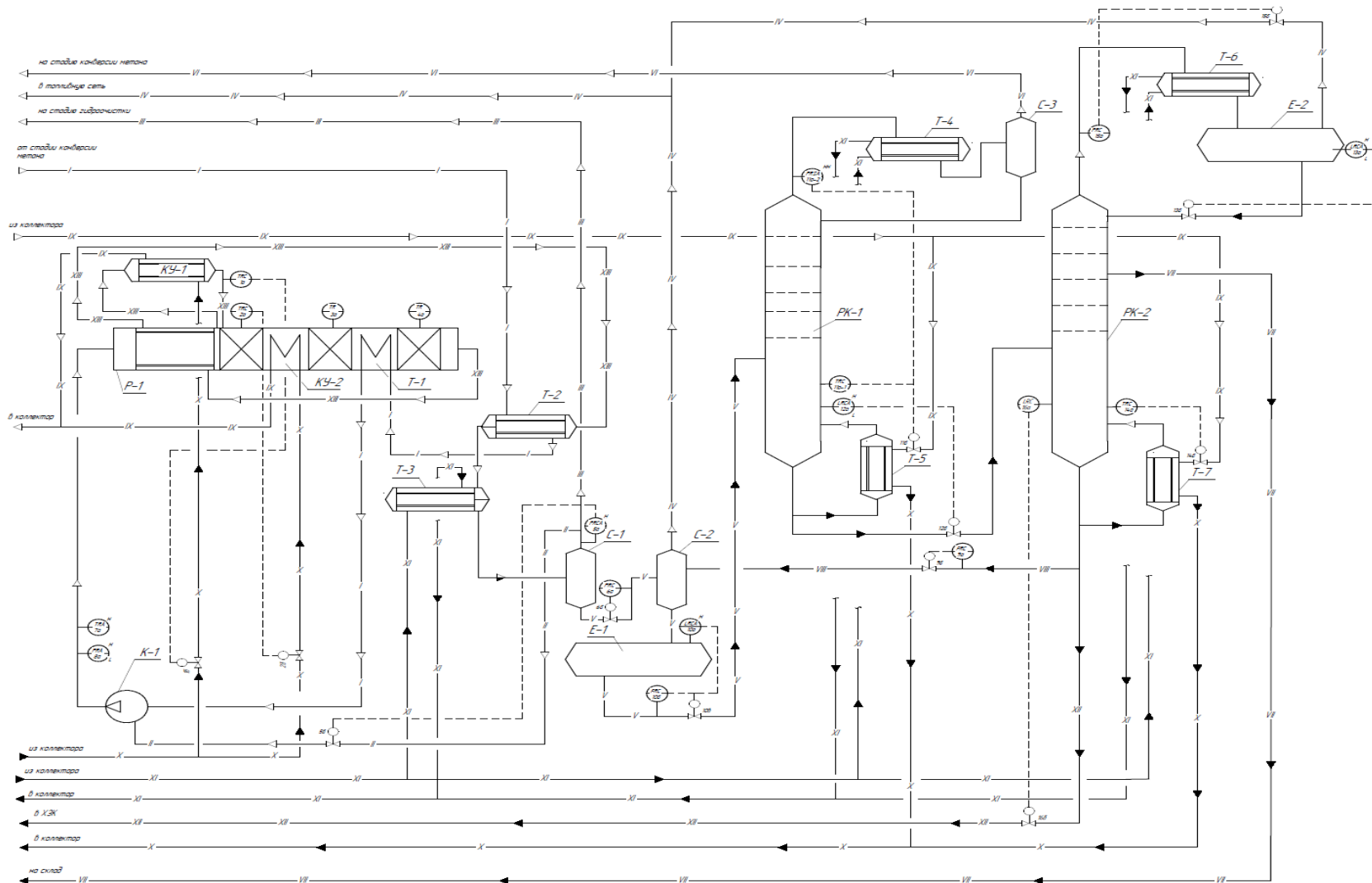


Рисунок 3.4 - проектная технологическая схема

<i>Условные обозначения трубопроводов</i>	<i>Наименование среды в трубопроводе</i>
<i>I</i>	<i>Свежий синтез-газ</i>
<i>II</i>	<i>Циркуляционный синтез-газ</i>
<i>III</i>	<i>Газы на стадии гидросероочистки конверсии метана</i>
<i>IV</i>	<i>Газы на факел</i>
<i>V</i>	<i>Метанол-сырец</i>
<i>VI</i>	<i>Газы на стадию конверсии метана</i>
<i>VII</i>	<i>Метанол-ректификат</i>
<i>VIII</i>	<i>Водный слой</i>
<i>IX</i>	<i>Пар</i>
<i>X</i>	<i>Конденсат водяного пара</i>
<i>XI</i>	<i>Оборотная вода</i>
<i>XII</i>	<i>Вода в ХЗК</i>
<i>XIII</i>	<i>Реакционный газ</i>

Рисунок 3.5 – Характеристика потоков процесса

В трубном пространстве на катализаторе протекает реакционный синтез метанола. Тепло реакции поглощается рецикловым потоком синтез-газа, выходящего из четвертой секции реактора. Газ, выходящий из трубного пространства теплообменника первой реакционной зоны поступает в котел-утилизатор. После поток синтез-газа направляется во вторую реакционную зону.

<i>Обознач.</i>	<i>Наименование</i>	<i>Кол.</i>	<i>Примеч.</i>
<i>T-1</i>	<i>Теплообменник</i>	<i>1</i>	
<i>T-2</i>	<i>Теплообменник</i>	<i>1</i>	
<i>K-1</i>	<i>Компрессор</i>	<i>1</i>	
<i>P-1</i>	<i>Реактор синтеза метанола</i>	<i>1</i>	
<i>KУ-1</i>	<i>Котел-утилизатор</i>	<i>1</i>	
<i>KУ-2</i>	<i>Котел-утилизатор</i>	<i>1</i>	
<i>T-3</i>	<i>Теплообменник</i>	<i>1</i>	
<i>C-1</i>	<i>Сепаратор</i>	<i>1</i>	
<i>C-2</i>	<i>Сепаратор</i>	<i>1</i>	
<i>E-1</i>	<i>Емкость</i>	<i>1</i>	
<i>PK-1</i>	<i>Ректификационная колонна</i>	<i>1</i>	
<i>T-4</i>	<i>Теплообменник</i>	<i>1</i>	
<i>C-3</i>	<i>Сепаратор</i>	<i>1</i>	
<i>T-5</i>	<i>Теплообменник</i>	<i>1</i>	
<i>PK-2</i>	<i>Ректификационная колонна</i>	<i>1</i>	
<i>T-6</i>	<i>Теплообменник</i>	<i>1</i>	
<i>E-2</i>	<i>Емкость</i>	<i>1</i>	
<i>T-7</i>	<i>Теплообменник</i>	<i>1</i>	

Рисунок 3.6 – Аппаратура процесса

Ожидаемым результатом подобной модернизации может стать повышение содержания метанола в реакционной смеси на выходе из реактора, т.е. увеличится производительность установки по метанолу. Это связано прежде всего в том, что реакция метанола обладает неблагоприятной термодинамикой. У данной реакции большой теплоэффект. Выделение тепла приводит к повышению температуры смеси. Чем выше температура, тем меньше равновесная концентрация метанола в газовой смеси.

3.2 Материальный баланс проектируемого реактора

Состав исходного газа представлен в табл. 3.1.

Таблица 3.1 – Состав исходного синтез-газа

Компонент	Содержание			
	кг/ч	кмоль/ч	% мас.	% мол.
CO ₂	42685,65	970,13	16,23	3,0582
CO	33923,85	1211,57	12,90	3,8193
N ₂	19823,33	707,98	7,54	2,2318
H ₂ O	584,13	32,45	0,22	0,1023
CH ₄	119275,47	7454,72	45,35	23,5
CH ₃ OH	3221,96	100,69	1,23	0,3174
H ₂	42437,52	21218,76	16,14	66,8893
Ar	1036,68	25,92	0,39	0,0817
Итого:	262988,78	31722,20	100,00	3,0582

В результате математического моделирования работы проектируемого реактора были получены следующие данные, соответствующие составу реакционных газов, покидающих реактор (табл. 3.2).

Таблица 3.2 – Состав реакционных газов

Компонент	Содержание, % мол.
CO ₂	1,2879
CO	0,2191
N ₂	2,5088
H ₂ O	2,2656
CH ₄	26,4663
CH ₃ OH	6,5465
H ₂	60,6148
Ar	0,091
Итого:	100

Результаты расчета материального баланса проектируемого реактора приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3 – Материальный баланс проектируемого реактора

Компонент	Приход, G_1			Расход, G_2		
	кг/ч	кмоль/ч	%	кг/ч	кмоль/ч	%
CO ₂	42685,65	970,13	16,23	15 996,33	363,55	6,08
CO	33923,85	1211,57	12,90	1 731,75	61,85	0,66
N ₂	19823,33	707,98	7,54	19 829,40	708,19	7,54
H ₂ O	584,13	32,45	0,22	11 511,75	639,54	4,38
CH ₄	119275,47	7454,72	45,35	119 536	7 471,00	45,45
CH ₃ OH	3221,96	100,69	1,23	60633,1	1 847,97	22,49
H ₂	42437,52	21218,76	16,14	34 221,12	17 110,5	13,01
Ar	1036,68	25,92	0,39	1 027,51	25,69	0,39
Итого:	262988,7	31722,20	100,00	262 988,7	28 228,3	100,00

В результате расчетов становится ясно, что предлагаемое нами решение позволяет повысить производительность реактора по метанолу на 316,702 кг/ч или 2774,31 т/г.

3.3 Тепловой баланс проектируемого реактора

Количество тепла, образующееся в результате химических реакций (2.1-2.2):

$$Q_p = Q_p(2.1) + Q_p(2.2)$$

$$Q_{p(2.1)} = g_{CO_2(2.1)} \cdot 90700 = (970,13 - 363,55) \cdot 90700 = 55016806 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{p(2.2)} = g_{CO(2.2)} \cdot 49500 = (1211,57 - 61,85) \cdot 49500 = 56911140 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_p = 55016806 + 56911140 = 111927946 \text{ кДж/ч}.$$

Физическое тепло веществ, поступающих в реактор, соответствует данным раздела 2.3 и составляет:

$$Q_{\text{вх}} = 503192356,4 \text{ кДж/ч.}$$

Общее количество теплоты, поступающей в реактор:

$$Q_{\text{пр}} = Q_{\text{р}} + Q_{\text{вх}}$$

$$Q_{\text{пр}} = 111927946 + 503192356,4 = 615120302,4 \text{ кДж/ч.}$$

Физическое тепло продуктов реакции (значения теплоемкостей из табл. 2.4):

$$Q_{\text{H}_2} = 29,12 \cdot 17110,5 \cdot 503 = 250623653 \text{ кДж/ч;}$$

$$Q_{\text{N}_2} = 30,02 \cdot 708,19 \cdot 503 = 10693711,5 \text{ кДж/ч;}$$

$$Q_{\text{CH}_4} = 47,23 \cdot 7471 \cdot 503 = 177486231 \text{ кДж/ч;}$$

$$Q_{\text{CO}} = 30,29 \cdot 61,85 \cdot 503 = 942338,56 \text{ кДж/ч;}$$

$$Q_{\text{CO}_2} = 45,32 \cdot 363,55 \cdot 503 = 8287471,26 \text{ кДж/ч;}$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 35,52 \cdot 639,54 \cdot 503 = 11426379,8 \text{ кДж/ч;}$$

$$Q_{\text{CH}_3\text{OH}} = 60,34 \cdot 1847,97 \cdot 503 = 56087774,4 \text{ кДж/ч.}$$

Суммарное тепло покидающих реактор веществ:

$$Q_{\text{вых}} = 515547559,52 \text{ кДж/ч.}$$

Потери тепла в реакторе примем равными 3%:

$$Q_{\text{потерь}} = 0,03 \cdot 615120302,4 = 18453609,072 \text{ кДж/ч.}$$

Тепло, которое необходимо уводить из реактора для поддержания $T_{\text{вых}} = 503 \text{ К}$:

$$Q_{\text{отв}} = Q_{\text{пр}} - Q_{\text{вых}} - Q_{\text{потерь}}$$

$$Q_{\text{отв}} = 615120302,4 - 515547559,52 - 18453609,072 = 81119133,808 \text{ кДж/ч.}$$

Тепловой баланс реактора синтеза метанола представлен в табл. 2.5.

Таблица 2.5. Тепловой баланс процесса

Приход тепла	кДж/ч	Расход тепла	кДж/час
Тепло реагентов	503192356,4	Тепло продуктов	515547559,5
Тепловой эффект химических превращений	111927946	Отводимое тепло	81119133,8
		Потери тепла в окружающую среду	18211831,1
Итого:	615120302,4	Итого:	615120302,4

3.4 Конструктивный расчет аппарата

В качестве теплоносителя согласно проекту будет использоваться реакционная смесь, выходящая из реактора синтеза метанола.

Количество теплоносителя:

$$G_{\text{тн}} = G_{\text{вых}} = 262988,7 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 73,05 \text{ кг/с}$$

Площадь поперечного сечения потока теплоносителя:

$$S = 1/4 \cdot \pi \cdot (D^2 - n_{\text{тр}} \cdot d_{\text{н}}^2)$$

где $D = 2600$ мм – внутренний диаметр кожуха;

$n_{\text{тр}} = 4000$ шт – количество трубок;

$d_{\text{тр}} = 25 \times 2$ мм – диаметр трубки.

$$S = \frac{1}{4} \cdot 3,14 \cdot 2,6^2 - 4000 \cdot 0,027^2 = 3 \text{ м}^2$$

Периметр сечения:

$$\Pi = n_{\text{тр}} \cdot \pi \cdot d_{\text{н}}$$

$$\Pi = 4000 \cdot 3,14 \cdot 0,027 = 339,12 \text{ м}$$

Эквивалентный диаметр:

$$d_{\text{э}} = \frac{4 \cdot S}{\Pi}$$

$$d_{\text{э}} = \frac{4 \cdot 3}{339,12} = 0,035 \text{ м}$$

Массовая скорость потока при его течении вдоль труб (без перегородок):

$$W = G/S$$

$$W = \frac{73,05}{3} = 24,35 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$$

Критерий Рейнольдса:

$$Re = \frac{W \cdot d_{\text{э}}}{\mu}$$

$$Re = \frac{24,35 \cdot 0,035}{1389 \cdot 10^{-8}} = 61357$$

где $\mu=1389 \cdot 10^{-8}$ Па·с – динамическая вязкость реакционной смеси на выходе из реактора.

Критериальное уравнение для расчета критерия Нуссельта и коэффициентов теплоотдачи и теплопередачи:

$$Nu = \frac{\alpha_1 \cdot d_{\text{ЭКВ}}}{\lambda} = 1,16 \cdot (d_{\text{э}} \cdot Re)^{0,6} \cdot Pr^{0,33}$$

$$Nu = 1,16 \cdot (0,035 \cdot 61357)^{0,6} \cdot 5,4^{0,33} = 202$$

$$\alpha_1 = 202 \cdot \frac{0,071}{0,035} = 409 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град} = 474 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{град}$$

Коэффициент теплопередачи:

$$K = 1 / \left(\frac{1}{\alpha_1} + r_{\text{ст}} + \frac{1}{\alpha_2} \right)$$

$$K = \frac{1}{\frac{1}{474} + 4,73 \cdot 10^{-4} + \frac{1}{350}} = 103 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{град}$$

Необходимая поверхность теплообмена:

$$F = \frac{Q_5}{K \cdot \Delta t_{\text{ср}}}$$

Количество тепла, отводимое из зоны реакции реакционной смесью:

$$Q_5 = 28\,228,3 \cdot 32,35 \cdot 245 - 230 = 9\,151\,265 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} = 2\,534\,900 \text{ Вт}$$

$$F_{\text{необх}} = \frac{2\,534\,900}{103 \cdot 35} = 703 \text{ м}^2$$

Определяем объем катализатора:

$$V_{\text{кат}} = V_{\text{с}} / \omega_{\text{об}}$$

где $\omega_{\text{об}}$ – объем сырья при нормальных условиях, м³/ч

$\omega_{\text{об}}$ – объемная скорость, ч⁻¹,

$$V_{\text{с}} = G_{\text{с}} \cdot 22,4 / M_{\text{с}}$$

где $G_{\text{с}}$ – масса поданного сырья, кг/ч

$$V_{\text{с}} = (262\,988,7 \cdot 22,4) / 27,5 = 214\,216,25 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$V_{\text{кат}} = 214\,216,25 / 11\,700 = 18,3 \text{ м}^3$$

Требуемая длина трубки $\approx 7 \text{ м}$

Расчетная величина теплообмена:

$$F_{\text{расч}} = 4000 \cdot 3,14 \cdot 0,027 \cdot 7 = 2373,84 \text{ м}^2$$

При расчете гидравлического сопротивления пористых и зернистых слоев, образуемых гранулами катализатора, используют формулу:

$$\Delta p_{\text{сл}} = \lambda \cdot H \cdot \omega_0^2 \cdot \rho / (2 \cdot d_{\text{ч}})$$

где H – высота слоя;

a – удельная поверхность, равная поверхности частиц катализатора в единице объема, занятого слоем;

ε – порозность слоя;

ω_0 – фиктивная скорость газа

λ – коэффициент сопротивления;

ρ – плотность газа.

$$\lambda = 133/Re + 2,34$$

Критерий Рейнольдса в данном случае:

$$Re = 4 \cdot \rho \cdot \omega_0 / a \cdot \mu$$

$$Re = 4 \cdot 0,7 \cdot 30 / 1000 \cdot 1389 \cdot 10^{-8} = 6048$$

Фиктивная скорость:

$$\omega_0 = V / n \cdot s$$

$$\omega_0 = 214216,25 / 4000 \cdot 3600 \cdot 0,0005 = 30 \text{ м/с.}$$

Коэффициент гидравлического сопротивления:

$$\lambda = 133/6048 + 2,34 = 2,36$$

Потеря напора:

$$\Delta p_{\text{сл}} = 2,36 \cdot 7 \cdot 30^2 \cdot 0,7 / (2 \cdot 0,006) = 0,03 \text{ МПа}$$

Полученное значение значительно меньше рабочего давления в реакторе, которое составляет 10 МПа.

3.5 Сравнительный анализ конструкции реакторного блока

Недостатками исходной конструкции реактора, а именно секции с неподвижным слоем катализатора являются:

- трудность распределения потока газа: т.е. основная реакция протекает в центральной части катализаторного слоя. При этом катализатор, находящийся на границе со стенками аппарата практически не участвует в процессе.

- низкий срок службы катализатора.

- присутствуют очаги перегрева реакционной массы вследствие неэффективного съема тепла. Это плохо сказывается на качестве продуктов процесса.

Предлагаема трубчатая конструкция лишена данных недостатков. Внутри трубчатого реактора за счет эффективного съема избыточного тепла обеспечивается изотермический режим по всей длине катализаторного слоя. Реакция протекает более эффективно.

Однако такая конструкция является более металлоемкой и сложной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основными выводами и результатами данной работы являются:

1. Исследован процесс получения метилового спирта: физико-химические основы, сырье и продукты, а также катализаторы процесса.
2. Рассмотрена технология получения метилового спирта на производстве ООО «ТОМЕТ». Рассчитан материальный и тепловой баланс существующего реактора синтеза метанола;
3. Рассмотрены основные конструкции аппаратов для осуществления синтеза метилового спирта. Более эффективной с точки зрения обеспечения изотермического режима процесса по всей длине катализаторного слоя конструкцией была признана трубчатая;
4. В качестве технического решения для модернизации реакторного блока было предложено заменить первую секцию горизонтального реактора синтеза метанола на трубчатую конструкцию, внутри труб которой располагается катализатор и происходит движение реакционной массы, а в межтрубном пространстве в качестве теплоносителя выступает газовый поток, покидающий четвертую секцию реактора;
5. Произведен расчет материального и теплового балансов проектируемого процесса. Получено, что предлагаемое в работе решение позволит увеличить производительность установки по метанолу на 2774,3 т/г;
6. Произведен конструктивный расчет предлагаемого реактора, определены основные размеры аппарата и рассчитано гидравлическое сопротивление потока газа зернистому слою катализатора.

В результате проделанной работы и на основе полученных результатов можно сделать вывод об эффективности предлагаемой модернизации реакторного блока.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. ГОСТ 2222-95. Метанол технический. Технические условия. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2000. 19 с.
2. Технология синтетического метанола/ М.М. Караваев, В.Е. Леонов, И.Г. Попов, Е.Т. Шепелев. М. : Химия, 1984. 239 с.
3. Юрьев Е.М., Попок Е.В. Кинетические модели синтеза метанола/ FUNDAMENTAL RESEARCH №8, 2013
4. Graaf G.H., Stamhuis E.J., Beenackersz A.A. Kinetics of low-pressure methanol synthesis // Chemical Engineering Science. 1988. – Vol. 43. – № 12. – P. 3185–3195.
5. Fujitani T., Nakamura I., Uchijima T., Nakamura J. The kinetics and mechanism of methanol synthesis by hydrogenation of CO_r over a Zn-deposited Cu (111) surface. // Surface Science, 1997, V. 383, Ne 2 -3 , P.285-298.
6. Ushikoshi Kenji, Mori Kozo, Kubota Takeshi, Watanabe Taiki, Saito Masahiro. Methanol synthesis from CO₂ and H₂ in a bench-scale test plant. // Apply Organometmetatlic Chemistry, 2000, V. 14, № 12, P. 819-825.
7. Sahibzada M. Pd-promoted Cu/ZnO catalyst systems for methanol synthesis from CO-/H-. // Chem. Eng. Res. and Des., 2000, V. 78, Ne 7, P. 945-946.
8. Юрьева Т. М., Плясова Л. М. Механизм синтеза метанола на медноцинковом катализаторе. // Катализ и катализаторы: Фундаментальные исследования Института катализа им. Г. К. Борескова. // Институт катализа СО РАН, 1998, С.35-36.
9. Бочкарев В.В., Волгина Т.Н. Катализаторы получения метанола из синтез-газа.// Химическая промышленность сегодня: Катализ и каталитические процессы, № 9. 2011, с. 18-23.

10. Patent WO 2013076294 A1. Process for the conversion of carbon dioxide to methanol. James Robert Jennings. 2013
11. Патент №2175886. Курылев А.Ю., Черкасов Г.П., Щукин А.В., Мещеряков Г.В. Катализатор синтеза метанола. 20.11.2001г.
11. Технологический регламент производства метанола. ООО «ТольяттиАзот»/ Тольятти, 2001 г.
12. Корндоф Б. А. Техника высоких давлений в химии. – М: Гос. Изд-во хим. лит-ры, 1952 г.
13. Г.В. Мещеряков. Реакторы синтеза метанола с выходом продукта более 5 об. %. Известия ТулГУ. Естественные науки. 2014. Вып. 1. Ч. 2.
14. Шервин М., Франк М. Трехфазная система получения метанола /Американская техника и промышленность. Сборник рекламных материалов. 1978. № 4. 600 С.
15. С.Я Бродский. Системный анализ процессов получения синтетических жидких топлив / С.Я Бродский. [и др.]. М.: Химия, 1994. 272 с.
16. Леонов В.Е., Завельская Л.А., Формалева Е.Л. Поиск новых путей синтеза метанола – жидкофазный синтез: тезисы докл. / Физ.-хим. Основы синтеза метанола. Метанол-3. 3 Всес. совещ. М., 1986. С. 26–27.
17. Westerterp K.P., Kuczyrskim. A model for a countercurrent gassolid-solid trickle flow reactor for equilibrium reactions. The methanol synthesis.// Chemical Eng. Sci. 1987. Vol. 42. №8. P. 1871–1885.
18. Крупник Л.И., Смалый В.Н., Павлова Н.П. Реакторная система метанола с твердым мелкодисперсным теплоносителем: тезисы докл. /Физ.-хим. основы синтеза метанола. Метанол-3. 3 Всес. совещ. М., 1986.С. 29–30.

19. Крупник Л.И., Овсиенко П.В. Газофазные каталитические реакторы с твердым мелкодисперсным теплоносителем // Хімічна промисловість України. 2000. №1–2. С. 75–79.
20. Sie S.T. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1994. №.85. P. 627.
21. Елисеев О.П. Технология «газ в жидкость» // Рос. хим. ж. 2008. Т. LII. №6. С. 53–62.
22. Dry M.E. *Applied Catalysis A: General*. 1999. №. 189. P. 185.
23. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительная конверсия метана //Успехи химии. 2005. Т. 74. С. 1216–1245.
24. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* // Eds. S. Solomon. D. Qin. M. Manning. e.a. Cambridge. United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press. 2007. 996 p.
25. Арутюнов В.С. Некоторые тенденции энергетики начала XXI века // Рос. хим. ж. 2008. Т. LII. №.6. С. 4–10.
26. Технологический регламент производства метанола. ООО «ТОМЕТ», 2015 г.
27. Орлов А.А., Хорьков А.С. Современные технологии производства метанола в разработках фирмы «Метанол Казале». Газохимия, 2009.
28. Патент РФ № 2331625. Способ получения метанола. ООО «ТОМЕТ», 2008.
29. Методические указания по курсовому проектированию/ ТГУ; Сост.: В. Е. Стацюк, И. В. Цветкова. Тольятти, 2006. 17с.
30. ЭповаТ.И., Пономарева Н.Н. Методические указания к выполнению курсовой работы по общей химической технологии – Тольятти, ТГУ, 2006. – 98 с.

31. Гутник С.П. Расчеты по технологии органического синтеза. М: Химия, 1988. – 272 с.
32. Справочник нефтехимика. Под ред. С.К. Огородникова – Л: Химия, 1978. Т.2. – 592 с.
33. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. Под ред. Ю.И. Дытнерского М: Химия 1991. – 496 с.
34. Павлов. К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л: Химия, 1987. – 576 с.