

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

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Модернизация отделения компрессии синтез газа в крупнотоннажном
производстве метанола

Студент

Р.И. Ахметов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.В. Чариков

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

Тольятти 2021

Аннотация

Тема выпускной квалификационной работы: «Модернизация отделения компрессии синтез газа в крупнотоннажном производстве метанола».

Цель работы - увеличение производительности крупнотоннажного агрегата синтез метанола.

Задачи:

- изучить кинетику реакции синтез метанола;
- проанализировать конструкцию реакторов и выбрать из них оптимальную;
- рассчитать материальный и тепловой баланс и выполнить конструктивный расчет реактора.

В теоретической части были освещены физико-химические основы синтез метанола, как влияет состав газа, как влияет температура на синтез метанола. Рассмотрели различные разработки механизмов синтез метанола из CO и CO₂. Изучили различные виды катализаторов в производстве метанола. Проведена была оценка работы различных установок.

В технологической части описали технологическую схему синтез метанола, и в ходе выполнения выпускной квалификационной работы была предложена модернизированная технологическая схема синтез метанола.

Проведены расчеты материальных и тепловых балансов, а также был проведен конструктивный расчет предложенного изотермического реактора.

Данная выпускная квалификационная работа содержит на 50 страниц, включая 8 рисунков, 6 таблиц, список литературных источников 28, в том числе 5 источников на иностранном языке.

Abstract

The title of the graduation project is "Modernization of the synthesis gas compression unit in large-capacity methanol production".

The graduation project consists of an explanatory note on 50 pages, an introduction, including 8 figures, 6 tables, a list of 28 references including 5 foreign sources.

The aim of the work is to increase the productivity of the large-capacity methanol synthesis unit.

The object of the graduation work is production of synthetic methanol with the capacity of 450 thousand per year.

The subject of the graduation work is methanol production technology.

The issues of physical and chemical bases of methanol synthesis: the influence of gas composition, the influence of temperature, types of catalysts, methanol production technology and description of the reactors are highlighted in the project's general part.

The special part of the project gives details about description of the technological scheme of methanol synthesis, and in the course of the final qualification work, an upgraded technological scheme of methanol synthesis was proposed. Calculations of material and thermal balances were carried out, as well as a constructive calculation of the proposed isothermal reactor were carried out.

It can be concluded that the proposed reactor increases the product yield, reduces by-products, and increases the service life of the catalyst.

Содержание

Введение.....	5
1 Теоретическая часть.....	6
1.1 Физико-химические основы синтеза метанола.....	6
1.2 Влияние состава газа	8
1.3 Влияние температуры.....	9
1.4 Разработки механизмов синтеза метанола из CO и CO ₂	11
1.5 Катализаторы синтеза метанола	15
1.6 Технология производства метанола.....	18
1.7 Малотоннажное производство метанола.....	19
1.8 Способы оптимизации процесса синтеза	20
1.9 Описание технологии синтез метанола Lurgi	22
1.10 Описание технологии синтез метанола Topsøe	27
1.11 Описание технологии синтез метанола Linde.....	27
2 Технологическая часть	30
2.1 Гидросероочистка природного газа	30
2.2 Получение синтез – газа.....	31
2.3 Синтез метанола.....	32
3 Расчетная часть.....	38
3.1 Расчет материального баланса.....	38
3.2 Расчет теплового баланса.....	38
3.3 Расчет изотермического реактора	41
Заключение	47
Список используемой литературы	48
Приложение А Изотермический реактор	51

Введение

Метанол - это одноатомный спирт, который не имеет цвета и является химически опасным веществом. Метанол является одним из наиболее значимых продуктов в мировом химическом производстве. Метанол был открыт впервые в 1661 г. ученым Боулем, он получил его путем перегонки древесины, на данный момент времени способ устарел и сейчас не используется из-за низкого выхода и высокой загрязненности продукта. В 1834 г. ученые Думас и Пелигот синтезировали метанол в чистом виде и идентифицировали его именно как простейший одноатомный спирт.

Впервые в промышленных масштабах метанол начали производить на немецком заводе BASF в 1923 г. В основе лежал процесс взаимодействия оксидов углерода с водородом при повышенном давлении и температуре (35 МПа и 300 °С) на цинк-хромовом катализаторе. К концу двадцатых годов мировое производство метанола достигло производительности 150 тысяч тонн в год. В дальнейшем, компанией ICI был разработан более эффективный и производительный метод синтеза, включавший в себя гидросероочистку исходного сырья и синтез при давлениях 5 - 10 МПа и температурах 220 - 280 °С на медноцинковых катализаторах. Это послужило основой для экспоненциального роста объемов мирового производства. Сейчас уровень производственных мощностей по миру в целом составляет 50 миллионов тонн в год.

Цель работы - увеличение производительности крупнотоннажного агрегата синтез метанола.

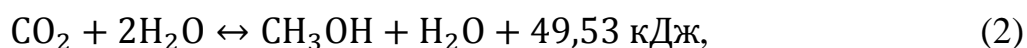
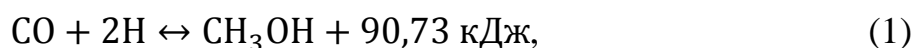
Задачи в выпускной работе:

- изучить кинетику реакции синтез метанола;
- проанализировать конструкцию реакторов и выбрать из них оптимальную;
- провели расчет материального и теплового баланса, подбор реактора и расчет.

1 Теоретическая часть

1.1 Физико-химические основы синтеза метанола

Стандартные реакции синтез метанола - это взаимодействия между диоксидом углерода (углекислый газом) или оксидом углерода (угарный газом) с водородом с разным соотношением. Реакции синтеза метанола являются экзотермичными и обратимыми:



«В данных реакциях наблюдаем, как при взаимодействии оксида углерода при повышении давления и температуры немного возрастает тепловой эффект, но также наблюдается обратимая эндотермическая реакция» [8], [10], [21].

«При изучении эксперимента по определению константы равновесия в синтезе метанола между окиси углерода и водорода наблюдались значительные погрешности. Это объясняется тем, что при атмосферном давлении при синтезе метанола равновесные концентрации в газах малы и поэтому при проведении опытов допускались ошибки при расчете констант равновесия. Для повышения равновесных концентраций метанола повышают давление, но при этом происходит возрастание выхода побочных реакций» [8], [10], [21].

Для реакции синтеза метанола (1) расчета констант равновесия ведут по двум уравнения: Фроста (3) и Темкина-Чередниченко (4):

$$\lg K_p = 3925/T - 9,84 \lg T + 0,00347T + 14,8, \quad (3)$$

$$\lg K_p = 3971/T - 7,492 \lg T + 0,00177T - 0,311 * 10^{-7} + 9,218, \quad (4)$$

«По уравнению состояния Кричевского-Казарновского, основанного на измерении сжимаемости системы H_2 -CO- CH_3OH , хорошо описываются экспериментальные данные p-V-T» [10]:

$$P_0 = p_{CO}N_{CO} + p_{H_2}N_{H_2} + p_{CH_3OH}N_{CH_3OH} + 0,741N_{H_2}N_{CO} * (p_{CO} - p_{H_2}) + (0,00155T - 0,218) * N_{CO}N_{CH_3OH} * (p_{CO} - p_{CH_3OH}) + (0,00183T + 0,106) * N_{H_2}N_{CH_3OH} * (p_{H_2} - p_{CH_3OH}), \quad (5)$$

где P_0 , p_{CO} , p_{H_2} , p_{CH_3OH} – общие и парциальные давления компонентов, МПа;

N_{CO} , N_{H_2} , N_{CH_3OH} – мольные доли компонентов;

T – температура, °С.

Из термодинамического уравнения расчеты совпадают с экспериментальными данным, с учетом теплового эффекта метанола в состоянии насыщенного пара [5], [10], [11], [12]:

$$\lg K_p = 3748,7/T - 9,2833 \lg T + 3,1475 * 10^{-3}T - 4,2613 * 10^{-7}T^2 + 13,8144 \quad (6)$$

где T – температура, К.

«Инертные компоненты, такие как метан, азот, аргон не участвуют в синтезе метанола, а учитываются в термодинамических расчетах изменением концентраций реагентов и продуктов. При расчете учитывается отсутствие в реакции конденсации продуктов. Выведено достаточно точное уравнение зависимости концентрации насыщенных паров метанола от температуры и давления» [5], [10], [11], [12]:

$$\lg C_{CH_3OH} = 6,542 - 1874,1/T - \lg P_0, \quad (7)$$

$$\lg C_{\text{CH}_3\text{OH}} = 6,542 - 1874,1/473 - \lg 10,13 = 1,574$$

$$\lg C_{\text{CH}_3\text{OH}} = 6,542 - 1874,1/250 - \lg 10,13 = 1,953$$

где $C_{\text{CH}_3\text{OH}}$ – концентрация паров метанола в газе, % (об.);

P_0 – общее давление в системе, МПа;

T – температура, К.

«Если в реакции (7) получилось больше равновесной концентрации метанола, то может произойти конденсация паров метанола. «В данном уравнении сами парциальные давления паров воды никак не учитываются вследствие значительно меньшей концентрации их по сравнению с концентрацией метанола» [5], [10], [11], [12], [16].

1.2 Влияние состава газа

Равновесная концентрация метанола и воды повышается при давлении и при температуре, так как мольное соотношение $\text{H}_2:\text{CO}$ выше стехиометрического с учетом роста концентрации диоксида углерода в исходном газе» [16]. «Если с ростом концентрации CO_2 при стехиометрическом соотношении $\text{H}_2:\text{CO}$ к диоксида углерода получилось меньше 2, то это приведет к снижению равновесного выхода метанола. Для повышения равновесного выхода метанола и воды, повышают давление синтеза при постоянной температуре, так же увеличивают концентрацию CO в газовой смеси» [4], [8], [11], [12], [21], [28].

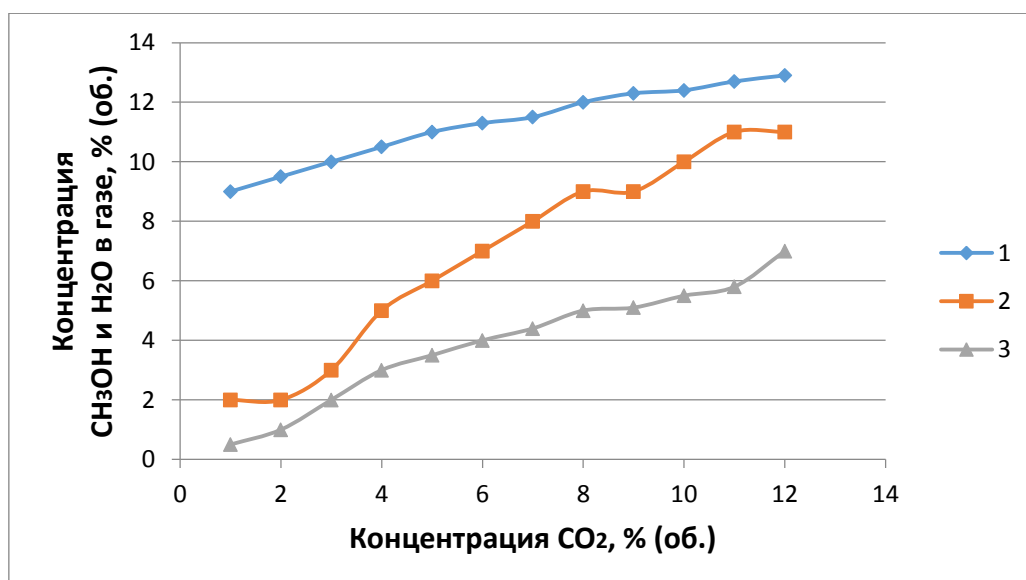


Рисунок 1 – Зависимость равновесной концентрации метанола 1 и воды 2,3 от концентрации CO₂

«Из рисунка 1 наблюдаем, как увеличивается в соотношении H₂:CO, концентрация метанола в равновесной газовой смеси проходят через максимум при температуре 260 °С и давлении 4,9 МПа». В исходном газе стехиометрическому соотношению H₂:CO соответствует наибольшая концентрация метанола. «При повышении соотношения H₂:CO газовой смеси, степень превращения газов СО и СО₂ увеличивается, но при уменьшении мольного соотношения H₂:СО степень превращения СО в метанол уменьшается, а для водорода степень превращения увеличивается» [4], [8], [11], [12], [21], [28].

1.3 Влияние температуры

С повышением температуры от 180 до 300 °С под давлением 4,9 МПа уменьшается равновесная концентрация метанола более в 7 раз, а для воды в 2,5. Равновесный выход воды при определенных интервалах температур проходит через минимум, а диоксида углерода через максимум [4], [5], [16], [28]. Данные приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Равновесный состав газа при давлении 4,9 МПа и при различных температурах [8]

Температура, °С	Содержание в равновесной смеси, % (об.)					Степень превращения в метанол, % (отн.)	
	CO ₂	CO	H ₂	H ₂ O	CH ₃ OH	CO-CO ₂	H ₂
180	5,99	0,35	40,50	2,20	18,22	74,2	48,8
200	6,56	0,99	42,88	1,40	16,33	68,4	44,2
220	6,69	2,15	44,95	1,03	14,32	61,8	39,7
240	6,57	4,19	47,70	0,79	11,32	51,3	32,9
260	6,26	6,55	50,46	0,72	8,12	38,8	25,1
280	5,88	8,92	53,09	0,71	4,99	25,3	16,8
300	5,79	10,43	55,04	0,84	2,69	14,2	9,6

С температурой в пределах от 180 до 300 °С и под давлением 29,4 МПа уменьшается равновесная концентрация метанола. Это означает, что уменьшается степень превращения СО в метанол и воду. Данные приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Равновесный состав газа при давлении 29,4 МПа и при различных температурах [8]

Температура, °С	Содержание в равновесной смеси, % (об.)					Степень превращения в метанол, % (отн.)	
	CO ₂	CO	H ₂	H ₂ O	CH ₃ OH	CO	CO ₂
250	0,04	0,04	64,62	1,60	15,44	99,75	98,00
300	0,16	0,38	65,11	1,46	14,81	97,20	89,80
340	0,36	1,66	66,35	1,21	12,88	87,52	77,00
360	0,44	2,74	67,23	1,10	11,37	78,96	71,50
380	0,50	4,25	68,41	0,99	9,31	66,19	66,61
400	0,52	5,68	68,47	0,92	7,40	53,29	64,00

Рассмотрим другие условия. При условиях низкотемпературного синтеза при давлении 29,4 МПа при повышенной температуре равновесная концентрация для метанола уменьшается в 2,1 раза, а для воды в 1,8 раз. При рассмотренных условиях содержание СО возрастает, а содержание CO₂ уменьшается. С повышением температуры при давлении 9,8 МПа температуры степень превращения смеси СО и H₂ уменьшается. При этом

равновесная концентрация для метанола уменьшается в 54 раза, а для воды в 5 раз. Приведенные данные в таблицах 2 и 3 [4], [16], [28].

Таблица 3 – Равновесный состав газа при давлении 9,8 МПа и различных температурах [8]

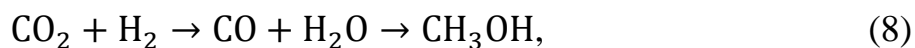
Температура, °С	Содержание в равновесной смеси, % (об.)					Степень превращения в метанол, % (отн.)		
	CO ₂	CO	H ₂	H ₂ O	CH ₃ OH	CO	CO ₂	H ₂
200	9,10	3,76	13,15	0,18	27,38	87,8	2,0	80,4
220	8,31	6,63	18,46	0,20	22,62	77,2	2,3	70,8
240	8,11	8,42	21,64	0,26	19,74	69,8	3,0	64,4
260	7,51	11,20	22,68	0,31	15,19	57,0	4,0	53,0
280	6,95	13,73	31,28	0,37	11,03	43,7	5,1	41,1
300	6,43	16,08	35,41	0,44	7,27	29,8	6,5	28,8
400	5,07	20,69	42,44	0,99	0,51	1,9	1,9	2,3

1.4 Разработки механизмов синтеза метанола из CO и CO₂

«В 1932 Бумер и Моррис первыми разработали способ получения метанола с помощью реакции оксида углерода с водородом. В разработках выяснилось, что в синтезе метанола могут участвовать CO и CO₂. по уравнениям (1) и (2) [19], [23], [27].

Отмечалось следующее явление, в гетерогенной смеси в реакции CO₂+H₂ образование CO, это объяснялось тем, что в результате происходило поочередное восстановление оксидов углерода в синтезе метанола. Восстановление оксида углерода показано по реакции (2):

Несмотря на возникновение по реакции (2) CO, нет никакой ясности по поводу того, из какого оксида будет образовываться метанол, либо по реакции (1) либо по реакции (2), подобная интерпретация существовала в более поздних разработках в 1945 ученых Ипатьева и Монро в отсутствии проверки. В их разработках было ничего примечательного, потому что реакция является широко распространенной последовательностью восстановлений [19], [23], [27]:



«В 1933 была создана работа под названием «Химия твердого топлива», разработчиками этой работы были ученые Карпинский и Долгов, они провели более тщательный анализ. После проведенных опытов ученые вывели, что в замкнутой системе при синтезе метанола из диоксида углерода протекает через максимум по времени на рисунке 2» [27]. «Поскольку форма кривой накопления характерна для промежуточного продукта последовательных реакций» [19], [23], [27], толкование сведений привело к заблуждению, протянувшемуся еще 50 лет.

По сути вид кривой на рисунке 2 [27] сам по себе не дает возможности рассуждать о механизме реакции синтеза из-за присутствия переходов оксидов углерода в реакции (1) прямом и обратном направлении, а также сравнительно быстрого установления баланса в равновесии «водяного газа».

В данном случае «недостающий оксид» вначале скапливается приблизительно до установления баланса в реакции (1), а после этого концентрации двух оксидов углерода обязаны уменьшаться согласно механизму синтеза метанола [19], [23], [27].

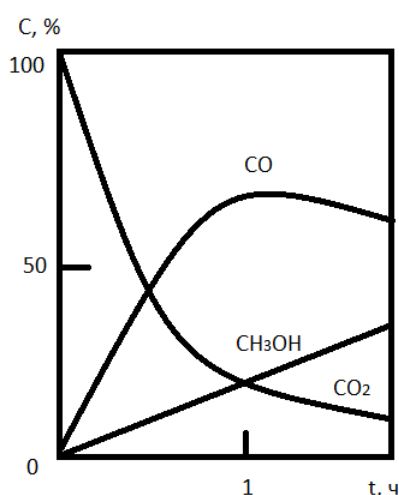


Рисунок 2 – Зависимость концентрации оксидов углерода от времени

«Работа Долгова и Карпинского по-прежнему оставалась единственной попыткой кинетического анализа механизмов синтеза метанола, возможно, потому, что сделанные ими выводы казались очевидными» [27]. Были предприняты только попытки указать реакцию (8). Например, Ипатьев и Монро предположили, что после восстановления CO_2 до CO монооксид углерода сначала гидрируется до формальдегида, а затем превращается в метанол в результате реакции восстановления или реакции Каниццаро. Исследована возможность превращения формальдегида в метанол. Однако образование формальдегида в качестве промежуточного продукта подтвердить не удалось, поэтому эта схема осталась гипотезой. Кюм. Было высказано предположение, что первая стадия реакции (8) состоит из адсорбции CO_2 и его диссоциации [19], [23], [27].

«Следует отметить, что в 40 - 50 годах кинетический анализ механизма синтеза метанола был связан со значительными трудностями не только из-за недостаточного развития методов анализа, но и потому, что закономерности синтеза исследовали главным образом при использовании цинкхромовых катализаторов при относительно высоких температурах» [27].

В таких условиях может произойти образование побочных продуктов, возникающих при гидрировании до метана. В реакции 9, где в конверсии оксида углерода взаимодействии с водой образует монооксид [27]:

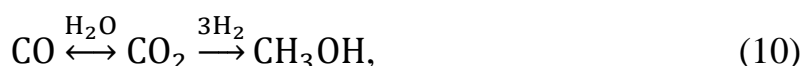


Для снижения выхода примесей в продуктивном метаноле используют медьсодержащие катализаторы, которые по данным Лендера снижают концентрацию примесей от 5,2 % до 0,3 %. Одним из источников появления воды в системе является образование метана. В предложенной технологии метан практически не образуется, что позволяет решить проблему образования воды. Переход к медьсодержащим оксидным катализаторам резко повысил возможности кинетического анализа, несмотря на то что

макроскопические механизмы получения метанола на этих катализаторах тождественны. Особенности проведения этой реакции вызвали необходимость разработки новых, на данный момент малоизученных катализаторов [19], [23], [27].

«Одно из наиболее детальных исследований закономерностей синтеза метанола на медьсодержащих катализаторах было проведено Русовым и Розенфельда» [27]. Согласно суждениям ученых, образование метанола протекает по реакции (8). В работе под названием «Катализ и катализаторы» изучалась макрокинетика синтеза метанола из смесей CO и H₂ в проточной системе в медьцинкоалюминиевом катализаторе при давлении 2,5 МПа и при температуре 200-275 °С [19], [23], [27].

«Почти в то же время, в 1976 году, Розовский, Лин и другие опубликовали работы, в которых отвергнут механизм реакции синтеза метанола по реакции (8). Они вступают в дискуссии с Русовым и Розенфельдом, убедительно доказывая свою точку зрения. Получена теоретическая модель этого процесса, подтвержденная экспериментальными данными, поэтому были проведены эксперименты, чтобы четко доказать неприменимость реакции (8) для описания синтеза метанола. Была введена новая реакция» [19]:



«В реакции (8) метанол образуется в результате непрерывной реакции, CO является полупродуктом, а в реакции (10) образование метанола и CO происходит по двум параллельным путям. Для выявления механизма этого процесса использовались различные методы:

- методы относительной селективности;
- метод меченых атомов;
- математическое моделирование» [27].

«В результате этих исследований единственным точным макроскопическим описанием процесса синтеза метанола можно считать реакцию (10)» [27].

После более подробного изучения реакции синтеза метанола, было обнаружено, что реакция синтеза метанола проходит по другому механизму (Процессу гидрирование подвергается CO_2 группа, а не CO), а также выяснилось, что образуются другие продукты – вода и метанол, что противоречит классическим концепциям протекания реакции. Так же в ходе исследований было обнаружено, что меняется не только механизм реакции синтеза метанола, но и реакционная способность оксидов углерода в целом [19].

1.5 Катализаторы синтеза метанола

Уже к началу 30-х годов в химической литературе было достаточно сведений о каталитических свойствах веществ, участвующих в реакции синтеза метанола.

Не восстанавливаемые до металлов оксиды, гидроксиды, карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов предлагалось использовать в качестве катализатора еще в начале 20-х годов. В частности, использовались такие оксиды как Al_2O_3 и MgO с оксидами Pb , Bi , Te , Zn и др. А также соединения K , Na , Mg , V , Fe .

Все вышеперечисленные элементы в настоящее время образуют соединения, которые используются в качестве катализаторов в реакции синтеза метанола. Больше всего среди них выделяются медьсодержащие системы, например, один из способов получения совершенно чистого метанола проводится на медных катализаторах с примесями оксидов II-III групп [3], [13], [20], [25].

После всех исследований в конце 20-х годов были выделены самые ценные катализаторы - цинкхромовые и медьсодержащие. Разница между

этим катализаторами определяется по производительности Долгова. Производительность медьсодержащих катализаторов по метанолу при давлении 15 МПа составляет примерно 1,5-2 л/(л*ч), а для цинкхромовых катализаторов при давлении 30 МПа составляет 1-1,5 л/(л*ч). Среди результатов Долгова можно сказать, что уровень активности двух катализаторов мало изменился за эти года [23].

Фирма "BASF" производит цинкхромовые катализаторы, являющиеся промышленными катализаторами первого поколения. Они обладают высокой чувствительностью к каталитическим ядам, что является большим преимуществом перед медьсодержащими катализаторами [23].

Качество получаемого метанола значительно изменилось после замены цинкхромовых катализаторов на медьсодержащие катализаторы II поколения. Выход продуктов побочных реакций заметно снизился, что существенно повлияло на качество получаемого синтетического метанола [23].

Медьсодержащие катализаторы, которые используют на предприятиях, имеют большое разнообразие по своему составу и свойству. Несмотря на это существует две основные композиции: медьцинкоалюминиевые и медьцинкхромовые оксидные системы, в которых содержание добавок варьируются в широких пределах [3], [13], [20], [25].

Одним из патентов считается основным по количественному составу катализатора, его состав: цинк 70 %, медь 35 %, трудно восстанавливаемый оксид металла четвертой и пятой группы: такие как хром 20 %. В медьцинкоалюминиевом катализаторе фирмы «Lurgi» состав катализаторов подбирается по стандарту, например, ZnO 25 - 30 (масс.%); CuO 55 - 70 (% масс.), Al₂O₃ 5 - 12 (% масс.). Производительность катализатора при оптимальных условиях ровняется 1,5 кг метанола на 1 м³ катализатора.

Катализатор на основе меди и алюминия, получаемый из различных солей, уже с 70-х годов прошлого столетия занимают лидирующее место в сравнении с катализатором, имеющим в своем составе хром и цинк.

Основным преимуществом описанных выше катализаторов, является возможность протекания синтеза метанола при низких температурах и давлении в системе. Это приводит к повышению качества получаемого продукта, а также, уменьшает количество примесей. Но данный катализатор имеет ряд недостатков, одним из которых является его низкая стабильность, что приводит к короткому сроку эксплуатационного периода от 1 до 2-х лет [3], [13], [20], [25].

Для повышения активности, а также стабильности используемых медьсодержащих катализаторов, используют различные добавки. Основным представителем являются такие вещества, как Ag, Ba, Mn и редкоземельные металлы. Если же в приготовлении используется цинковый компонент, в таком случае вводят добавку на основе борной кислоты. Данный компонент содержит в себе борат кальция, а данный катализатор имеет состав: Cu 60 %, Zn 40 %, B 1,4 %. Добавление борной кислоты к катализатору обеспечивает более высокую производительность 3,5 - 3,8 кг/(л*ч) при давлении 7 Мпа и при температуре 260 °С.

Также был открыт катализатор, который был получен при помощи реакции выщелачивания сплавов цинков, алюминия, а также меди. Изначальный состав сплава включал в себя: Zn 16 %, Cu 44 %, Al 50 %. Активность данных видов катализаторов практически равна катализатору, используемому в промышленности при схожем показателе селективности. Для повышения высокой селективности и активности катализатора в синтезегазе необходимо присутствие CO_2 [3], [13], [20], [25].

Создание катализатора возможно и другим способом. Его суть заключается в создании на основе сплавов и их окислительно-восстановительной обработке. Это приводит к появлению сложной гетерогенной системы. Она включает в себя и металлические и оксидные фазы. Система Cu - Th в синтезе метанола проявляет большую активность при данном виде катализатора. Влияние состава интерметаллидов Th_2Cu , ThCu_2 , ThCu_6 , есть на подобии сплав катализатора ThCu_6 , в котором

содержится 5 % Cu и 95 % Th, что среди других сплавов катализатора проявляют максимальную активность и производительность до 3 кг/(л*ч) при давлении 6 МПа и при температуре 240 °С.

Существуют катализаторы на основе кристаллических и аморфных сплавов, представителями являются такие сплавы, как: CuHf, CuZr, CuTi, AuZr. Но активность данных видов катализатора ниже, чем сплавов катализаторов на основе Th-Cu.

Исследована зависимость активности катализаторов от состава интерметаллида в системе Cu - Zr: Zr_2Cu , $ZrCu$, $ZrCu_4$. Самой высокой активностью обладает катализатор интерметаллид, имеющий промежуточный состав $ZrCu$, главным отличием которого является приближенное значение показателей к промышленным данным катализатора [3], [13], [20], [25].

В настоящее время в производстве используют новые катализаторы, такие как «Katalco-51-8» в состав которого входит $ZnO-Al_2O_3$, содержащий в качестве промотора MgO и «С 79-4 GL» в состав которого входит Cu-Zn-Al.

1.6 Технология производства метанола

Существует два направления развития технологий промышленного синтеза метанола:

- крупнотоннажное производство. Такой вид производства обеспечивает минимизацию затрат энергии и ресурсов на единицу произведенной продукции. В целом крупные мировые проектные организации, занимающиеся синтезом метанола, стремятся к повышению производительности агрегатов, работающих в одну технологическую цепочку, до значений свыше 1000000 тонн в год [22];

- малотоннажное производство. Данный тип производств характеризуется сырьевой базой. Малые производственные мощности метанола в частности используются при переработках нефтяных попутных и

природных газов, газового конденсата в условиях удаленных месторождений. Там, где в промышленных условиях требуется метанол, присутствует сырье для его синтеза и неблагоприятные логистические условия для его доставки. При этом номинальные экономические показатели производства (расходные коэффициенты, энергопотребление и т.д.) значительно хуже аналогов для крупнотоннажных производств [14], [22].

Основными игроками на рынке крупнотоннажного производства являются международные компании Linde, Casale, Uhde, Haldor, Topsøe и Lurgi. Технологии малотоннажных производств разрабатывается местными компаниями и часто использует собственные технологические решения. Для России проекты данных производства предлагают компании Энергосинтоп, Метапроцесс и ряд небольших организаций.

1.7 Малотоннажное производство метанола

В качестве альтернативы сжиганию сопутствующих газов в настоящее время существуют два выгодных метода утилизации»:

- метанол для потребления на месте;
- GTL.

Основная схема производства метанола заключается в следующем: газовую смесь сжимают до 2 - 3 МПа и промывают от соединений серы. Стадия производства синтез-газа осуществляется по схеме парового риформинга. При температуре 800 - 900 °С происходит паровая конверсия углеводородов на никельсодержащих катализаторах. Полученный синтез-газ состоит в основном из CO и H₂. Тепло технологического газа затем используется для сжатия потока и непосредственного синтеза желаемого продукта [14].

1.8 Способы оптимизации процесса синтеза

«Важность метанола как основного продукта в химической промышленности обусловлена широким спектром его применения, и возможностью получения его из различных видов сырья. В то же время в процессе производства получается чистый продукт с определенными характеристиками» [2]. Также стоит отметить, что существующая технология позволяет строить объекты различной мощности, от мелкосерийных по переработке попутной нефти и биогаза на месте до одного крупнотоннажного агрегата с годовой производительностью до 1,5 млн тонн метанола. В связи с этим производство метанола на единицу продукции логично в благоприятных условиях с минимальными ресурсно-энергетическими затратами.

Большая часть производства метанола использует аналогичную технологию. Традиционно техническая схема включает в себя следующие этапы:

- производство синтез-газа (риформинг);
- сжатие синтез-газа;
- синтез метанола;
- разделение и очистка метанола [2].

Конструкция оборудования стадии производства синтез-газа зависит от сырья. Это может быть кислородной, паровой, углекислотной риформинг природного и нефтяного газа, технологических газов или газификация твердого топлива. Сжатие чаще всего осуществляется с помощью турбокомпрессоров, турбина которых приводится в действие паром, полученным на стадии риформинга. Технически стадия синтеза чаще всего строится по принципу кольца. То есть циркулирующий поток синтез-газа проходит через проточный реактор. После реактора сырой метанол отделяется от газа. Использованный циркулирующий газ смешивается со «свежей» частью синтез-газа со стадии риформинга и направляется на вход

реактора. Адиабатический режим реализован на полках реактора. Тепло реакции может быть удалено теплообменным устройством между полками или поглощено холодным синтез-газом, подаваемым через байпас между полками реактора. Полученный сырой метанол обычно очищают ректификацией. Количество примесей может варьироваться в зависимости от условий протекания процесса и используемого катализатора. Обычно используется несколько дистилляционных колонн, для очистки от различных видов побочных продуктов. Такая схема обеспечивает максимальную экономию ресурсов, так как сырье многократно контактирует с катализатором. Скорость отклонения, сбрасываемого в горелку, незначительна [2].

«Синтез-газ состоит из водорода, оксидов углерода, непрореагировавших углеводородов и инертных компонентов (азот, аргон и гелий). Содержание оксидов углерода может значительно варьироваться до 25 % по объему» [2], [24]. Основным компонентом синтез-газа, в большинстве случаев, является водород. Однако из-за использования схемы рециркуляции содержание оксидов углерода в смеси, поступающей в реактор, невелико и обычно не превышает 7 % об. Водород накапливается в циркулирующем газе до супера стехеометрического значения около 70 % об. Важной частью рециркуляционного потока является метан и инертные газы (до 30 % по объему) [2].

«Все современное производство метанола использует катализаторы, основными компонентами которых являются оксид меди, алюминия и цинка. Много исследований было проведено для изучения механизма взаимодействия между сырьевыми компонентами и поверхностью. Общеизвестно, что атомы меди, расположенные в дефектах кристаллической решетки, обладают каталитической активностью. Также была изучена роль циркония в качестве альтернативы цинку. Катализаторы, содержащие цирконий, менее подвержены дезактивации и термически стабильны. В

целом состав всех катализаторов, используемых в промышленности, очень похож» [2].

Этап синтеза очень интересен с точки зрения интенсификации всей технологии. Основываясь на данных о кинетике процесса и факторах, влияющих на термодинамическое равновесие реакций синтеза метанола, можно сделать вывод, что существует несколько путей модернизации технического проектирования современных производственных объектов. Среди них есть [2]:

- частичное удаление продукта реакции после стадии синтеза методом конденсации или адсорбции;
- оптимизация потока рециркуляции путем удаления остаточных продуктов, снижения расхода и перераспределения отдувок;
- введение в схему рециркуляции предварительного реактора на «свежем» потоке синтез-газа.

Использование этих технологий значительно повышает производительность и энергоэффективность установок синтеза метанола.

1.9 Описание технологии синтез метанола Lurgi

«Компания Lurgi разработала крупнотоннажную технологию синтеза метанола под названием Megamethanol. Мощность одного агрегата, работающего по этой технологии, составляет один миллион тонн чистого метанола в год. Это позволяет значительно снизить себестоимость продукции. Сырьем является природный газ. Для получения синтез-газа используется комбинация процессов неполного окисления метана, парового риформинга и автотермического риформинга» [24]. «Для синтеза метанола используется двухступенчатая схема. Используются высокоэффективные реакторы с водяным охлаждением и реакторы с газовым охлаждением. Также предусмотрена рециркуляция синтез-газа. Производительность

контролируется температурой в реакторе с водяным охлаждением и выдуванием части синтез-газа из циркуляционного контура» [24].

На стадию производства синтез-газа приходится более 50% капитальных затрат на производство метанола. Таким образом, оптимизация этого этапа имеет значительные преимущества с точки зрения затрат [24].

Паровой риформинг экономически выгоден на малых и средних заводах по производству метанола с максимальной производительностью до 3000 тонн в сутки. Использование кислорода с частичным или полным окислением метана в сочетании с паром позволяет преодолеть пределы заданной производительности [24].

«Оформление процесса риформинга зависит в основном от состава промышленного сырья, которое может варьироваться от легкого природного газа (содержание метана почти 100%) до газа на основе нефти. Цель состоит в том, чтобы получить оптимальный синтез газа, характеризующийся стехиометрическими числами, показанными ниже» [24]:

$$k = \frac{H_2+CO}{CO+CO_2} = 2 - 2,1, \quad (11)$$

«Эффективная конверсия синтез-газа необходима для производства «дешевого» метанола. Кроме того, оптимальное использование реакционного тепла обеспечивает экономичность и энергоэффективность для установки в целом. Компания Lurgi уже давно освоила синтез метанола в реакторе с водяным охлаждением и использует эту конструкцию во всех проектах. Тепло реакции передается по кипящей воде» [24].

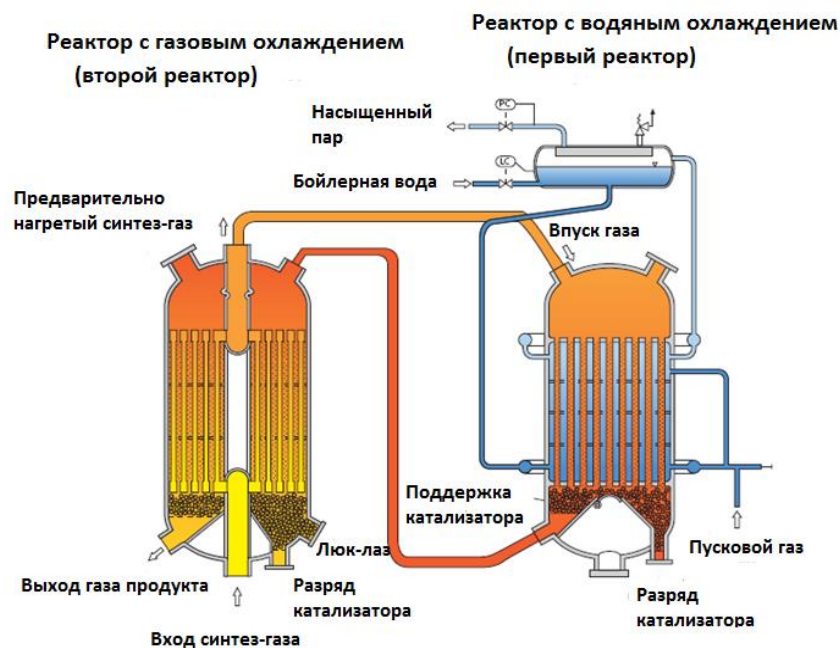


Рисунок 3 - Реакторный блок процесса Megamethanol

«Компания «Lurgi» разработала изотермический реактор с трубчатой конструкцией. Реактор может использовать как сжатую котельную воду, так и газовый поток для охлаждения реакционного пространства. Пространство трубки заполнено катализатором. Когда в качестве теплоносителя используется вода, отвод тепла можно регулировать с помощью давления кипения и кратности циркуляции воды. Конструкция обеспечивает хорошую рекуперацию тепла и, соответственно, высокую производительность, минимизирует выход побочных продуктов. Такая конструкция реактора позволяет работать с высокой производительностью реакционной смеси, что позволяет достичь высокой эффективности при использовании высококачественных медно-цинковых катализаторов. В описываемой схеме используется комбинированный способ синтеза с двумя реакторами как показано на рисунке 2» [24].

«Первый изотермический реактор, может частично преобразовывать синтез-газ в метанол с высокой скоростью и высокой температурой,

сравнимой с одним реактором синтеза метанола. Это значительно уменьшает размер реактора с водяным охлаждением по сравнению с обычными процессами, и полученный пар доступен при более высоких давлениях.

Газ, содержащий метанол, выходит из первого реактора и поступает во второй реактор без предварительного охлаждения. В этом реакторе холодный питательный газ первого реактора, распределенный по трубе, течет обратно вместе с реакционным газом. Во время реакции во втором реакторе тепловыделение уменьшается, и равновесная движущая сила синтеза метанола поддерживается по всей длине зоны катализатора. Большой подогреватель поступающего газа, который обычно требуется для синтеза в одном реакторе с водяным охлаждением, заменяется относительно небольшим подогревателем.

Свежий синтез-газ подавался только в первый реактор, поэтому каталитические яды не доходят во второй реактор. Отсутствие ядов на катализатор и низкие рабочие температуры приводят к практически неограниченному сроку службы катализаторов для реакторов с газовым охлаждением» [24].

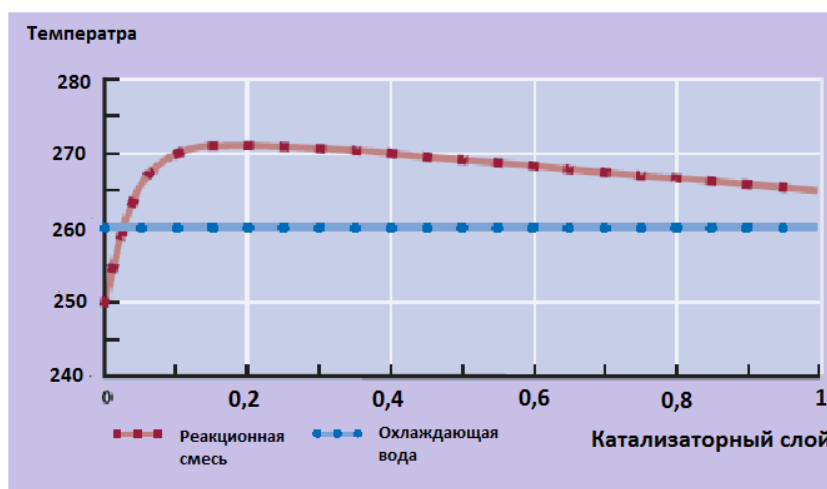


Рисунок 4 - Температурный профиль в водоохлаждаемом реакторе

Кроме того, управление реакцией также продлевает срок службы катализатора в реакторе с водяным охлаждением. Если выход метанола в реакторе с водяным охлаждением снижается в результате снижения активности катализатора, то температура входного потока реактора с газовым охлаждением снижается в результате ускоренной кинетики [24].

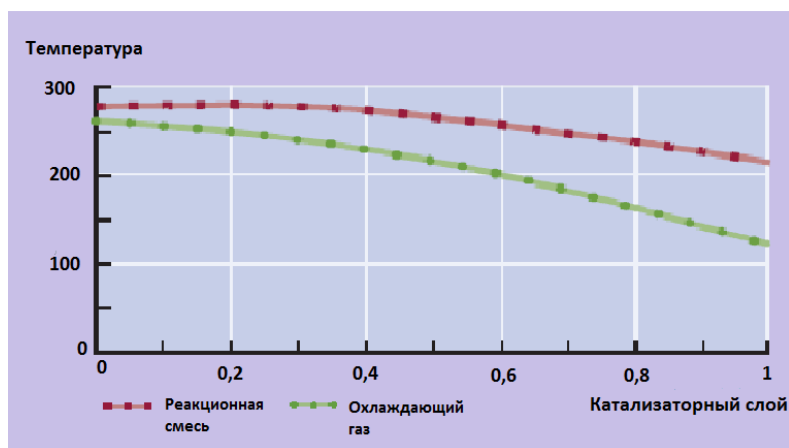


Рисунок 5 - Температурный профиль в газохлаждаемом реакторе

После того, как реакционный газ охлаждается и отделяется, сырой метанол высвобождается в дистилляционной установке. В модуле восстановления водорода H_2 отделяется от реактивного газа и направляется на рециркуляцию синтез - газа. Часть оставшегося газа, богатого метаном, используется в качестве топливного газа [24].

«Наиболее важные преимущества комбинированного синтеза:

- высокая эффективность конверсии синтез - газа. При той же эффективности преобразования коэффициент при рециркуляции составляет примерно половину коэффициента в одном реакторе с водяным охлаждением;

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

-низкая инвестиционная стоимость. За счет уменьшения объема катализатора, устранения большого подогревателя исходного газа и экономии другого оборудования за счет небольшой рециркуляции достигается снижение переменных издержек примерно на 40 % цикла синтеза;

- высокая производительность единичного блока» [24].

1.10 Описание технологии синтез метанола Topsøe

Решения для производства метанола «Topsøe» основаны на нескольких различных технологиях конверсии, которые могут быть объединены с различными конфигурациями интеграции реактора синтеза метанола и с различными конструкциями дистилляционных установок [1], [15], [25], [26].

Стадия синтеза метанола преобразует синтез-газ в сырой метанол, содержащий небольшое количество воды и побочных продуктов.

Процесс интеграции синтеза метанола Topsøe обеспечивает оптимальное сочетание технологических этапов и обеспечивает привлекательные эксплуатационные расходы и конкурентоспособные затраты на строительство [1], [15], [25], [26].

«Реактор с кипящей водой обычно используется для его эффективности и простоты регулирования температуры, но также рассматривается серия непрерывных адиабатических реакторов или комбинация изотермического и адиабатических реакторов» [1], [15], [25], [26].

1.11 Описание технологии синтез метанола Linde

«Изотермические реакторы Linde - это стационарные трубчатые реакторы, пригодные для эндотермических и экзотермических каталитических реакций с косвенным высокотемпературным обменом.

Реакции в системах газ-газ, газ-жидкость и жидкость-жидкость, могут осуществляться в реакторах этого типа. Для охлаждения (нагрева

соответственно) реактор может использовать тепло газа и жидкости, а также скрытую теплоту испарения (испарения). Разработка реакторов Linde была особенно сосредоточена на экзотермических реакциях и производстве пара» [1], [15], [25], [26].

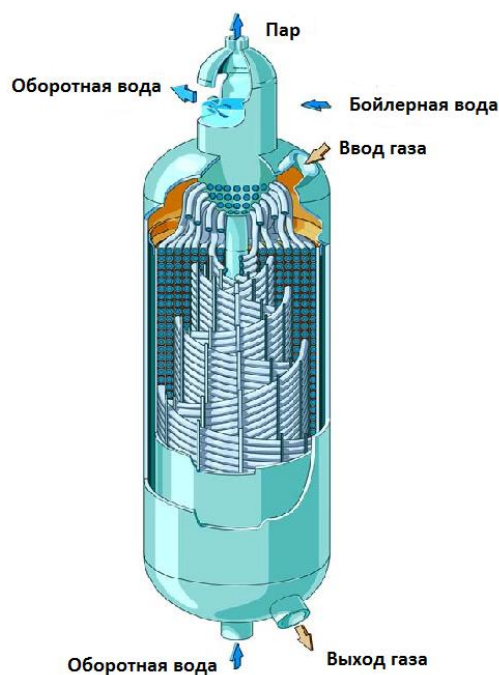


Рисунок 6 - Реактор Linde

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

- синтез метанола;
- гидрирование;
- метанирование;
- извлечение серы;
- синтез Фишера-Тропша;
- синтез окиси этилена;
- синтез высококачественного спирта.

Температура в зоне реакции легко регулируется давлением образующегося пара. Очень сильная теплопередача частиц катализатора

достигается за счет поперечного потока, что значительно уменьшает требуемую поверхность теплообмена» [25]. Благодаря гибкому расположению труб пучка могут допускаться большие локальные и временные температурные градиенты, поэтому требуются быстрые процедуры вскрытия и подвешивания [25].

«Изотермический реактор Линде имеет самый большой объем катализатора в объеме реактора изотермического реактора. Во время загрузки катализатора пучок трубок ограничивает свободное падение частиц катализатора. Таким образом, физический ущерб сводится к минимуму. Производственная мощность синтеза метанола может достигать 4000 т/сут, в зависимости от условий процесса» [1], [15], [25], [26].

Вывод: Кинетика синтез метанола сильно зависит от постоянства температуры в зоне реакции для того чтобы осуществить синтез метанола в условиях постоянных температур применяются изотермические реактора разнообразных конструкций. Наиболее рациональным будет применение кожухотрубчатого реактора [1], [15], [25], [26].

2 Технологическая часть

2.1 Гидросероочистка природного газа

«Для получения метанола использует природный газ метан. Природный газ подают из сети предприятия под давлением 4,5 МПа, с температурой около 120 °С. Метан очищается от серы, так как сера влияет на катализатор. Сера является ядом и влияет на процесс конверсии метана. Для дальнейшего синтеза метана, допускается содержание серы в очищенном газе не более 0,2 ppm. Это достигается каталитическим гидрированием соединения серы до сероводорода на алюминиево-кобальто-молибденовом катализаторе с последующим химическим поглощением сероводорода в объеме поглотителя цинка.

Очистка природного газа (гидрированием) с последующим поглощением сероводорода. Процесс происходит в реакторе гидроочистки. Метан направляют в паровой нагреватель, после нагрева природный газ смешивают на стадии синтез метанола с помощью водородосодержащим газом. После того как смешалась вся смесь с продувочным газом, с целью получения концентрации H_2 в пределах 4,2 - 11 % в объемном содержании перед самым реактором гидроочистки. Потом состав смеси в блоке теплоиспользующей оборудовании (БТА), где состав смеси подогревают дымовыми газами, размещенном в конвективной печи» [8].

«В конвективной печи смесь нагрели около 380 – 420 °С, нагретую смесь направляет в реактор гидроочистки под давлением до 3,4 МПа, в полках поочередно согласно процесса по ходу потока располагаются рабочие объемы катализатора гидрирования в 10 м^3 а также цинкового поглотителя в 20 м^3 . Рабочие объемы катализаторы в самом процессе объединены в размере одного агрегата» [8].

«На активацию катализатора может повлиять температура. Если смесь будут подавать при температуре более 280 °С, которая не соответствует

рабочей температуре, то может возникнуть осмоление активной поверхности самого катализатора» [8]. «В самом процессе следует устраниии повышении температуры в реакторе гидроочистки не более 420 °С и гарантировать подачу продувочного газа с стадии синтеза метанола в природный газ 16 - 18 % от объемного расхода и концентрации водорода в реакторе гидроочистки в пределах 4,2-11 % (об.).

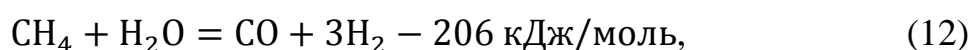
После очистки от серы, природный газ выходящий из реактора гидроочистки с температурой 380 – 420 °С, под давлением 1,2 - 3,4 МПа, которое имеет в своем составе не более 0,2 ppm сернистых соединений и сырье идет на конверсию метана» [8].

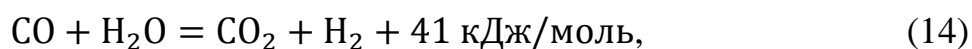
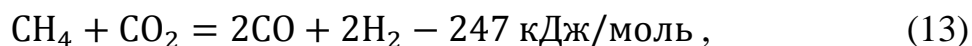
2.2 Получение синтез – газа

«Очищенный газ с температурой 380 – 420 °С и под давлением 1,2 – 3,4 МПа взаимодействует с паром. Пар нагрели в печи около 550 – 700 °С, после взаимодействия газа с паром взаимодействует с CO₂, пришедший из компрессора. После этого того как смесь смешалась, смесь направляется в конвективную печь, смесь нагревается примерно 530 - 590 °С.

Для осуществления конверсии смеси, смесь направляют в каталитические трубы, где и происходит синтез-газ. В этом процессе используют пароуглекислотную конверсию метана, процесс проводят в трубчатой печи в присутствии никелевого катализатора с температурой 950 - 1200 °С и давлением 1,94 - 2.0 МПа». Область катализа обогревается дымовыми газами. Между каталитическими трубами размещены горелки, для того чтобы факельные потоки не порождали коррозию конструктивных элементов печи» [8].

При конверсии природного газа метана окисляется водяным паром (H₂O) или CO₂ по реакциям [8]:





«При получении нужной степени конверсии метана при равном повышении давления и в избытке окислителей для этого увеличивают температура данного процесса» [8].

В котлы-утилизаторы поступают конвертированный газ. Конвертированный газ охлаждается в пределах 300 – 350 °С, за счет тепла парообразования котловой воды в пар. Синтез-газ из паровых котлов направляется в трубное пространство подогревателя питательной воды, где охлаждается в пределах 160 - 320 °С [8].

Потом синтез-газ с температурой 160 - 320 °С направляется в трубное зону пространства кипятыльника колонны для извлечения метанола ректификата, где происходит охлаждение в пределах 120 – 176 °С, также направляется в межтрубное пространство кубового кипятыльника колонны отгонки фракций, где также происходит охлаждение в пределах 100 – 150 °С [8].

Затем конвертированный газ, миновав нагреватель, в сепаратор и воздушный холодильник, сжимается в циркуляционном компрессоре, где смешивается с рецикловым газом в стадии синтез метанола [8].

2.3 Синтез метанола

«Свежий преобразованный газ после конверсии метана с давлением 0,6 - 1,72 МПа и с температурой 20 – 64 °С подается на всас двухступенчатого компрессора. Вторая ступень компрессора имеет интегральное конструктивное исполнение, дает возможность смешать поток свежего

синтез-газа от второй ступени компрессора с рецикловым синтез-газом стадии синтеза метанола» [8].

Образование метанола происходит путем обратимой экзотермической реакции:



Реакционные газы из реактора синтеза метанола поступают в теплообменник, где они охлаждаются до 120 – 240 °С рециркуляционным газом. «Затем смесь подается в воздушный конденсатор метанол-сырца. В результате реакции синтеза получили метанол-сырец и воду. После получения воды и метанол-сырца, сырье конденсируют, потом охлаждают. Двухфазная смесь поступает в водяной конденсатор, и отделяются в сепараторе неконденсирующийся газ от жидкого метанол-сырца» [8].

На всас циркуляционной ступени компрессора возвращаются неконденсируемые газы с температурой 30 - 50 °С и давлением 9,66 - 9,9 МПа. Данная ступень является отдельной ступенью во втором корпусе с общим приводом от паровой турбины компрессора [8].

«Часть циркулирующего газа отделяется в сепараторе и направляется в виде продувочного газа с давлением 0,7 - 4,0 МПа и температурой 30 – 50 °С на гидросероочистку и на конверсию метана. На стадии гидросероочистки продувочный газ используется для получения водородсодержащей смеси перед реактором.

Продувочный газ на стадии конверсии метана используется в качестве печного топлива и в качестве рабочего тела эжектора. Пассивным потоком эжектора являются горючие газы из коллектора легких фракций. Из коллектора поступают газовые отдувки сепаратора колонны отгонки легких фракций» [8].

После эжектора смесь горючих газов подается в коллектор топливного газа, а затем в горелки печи. Из сепаратора метанол-сырец дросселируется по

уровню в сепаратор метанол-сырец. Из сепаратора газовая фаза направляется с давлением не более 0,3 МПа и с температурой 30 – 50 °С в топливно-газовую систему на горелки печи. По уровню из сепаратора жидкий метанол-сырец выпускают сборник метанол-сырца. В сборник перекачиваются метанол-сырец с температурой 40 – 60 °С на питание колонны отгонки легких фракций [8].

«С целью повышения относительной летучести легкокипящих примесей по отношению к метанолу из подачи колонны образуется вода с содержанием не менее 20 % (масс.). Для этого часть кубовой воды ректификационной колонны подают в сепаратор метанол-сырца.

Легкокипящие примеси образуют азеотропную смесь с водой с меньшей по отношению к метанолу температурой кипения, что позволяет удалить из метанол-сырца с помощью дистилляционной колонны для отгонки легких фракций» [8]. В дистилляционную колонну подают раствор NaOH для омыления аминов, для нейтрализации кислот.

Предварительно нагретый до температуры 40 - 60 °С в метанол-сырец подают на одну из «питательных» тарелок колонны для отгонки легкой фракции [8].

Пары, содержащие легколетучие компоненты и метанол в процессе ректификации от верхней тарелки колонны подают в конденсатор воздушного охлаждения. Газовая фаза поступает в водяной конденсатор, а жидкая фаза вытекает из конденсатора воздушного охлаждения в сборник флегмы [8]. «Жидкая фаза из конденсатора стекает обратно в сборник флегмы. Из водяного конденсатора газовая фаза, которая состоит из легколетучих компонентов, поступает в сепаратор, после этого газовую фазу подают с давлением 0,025 – 0,05 МПа и температурой 30 – 50 °С на стадию конверсии метана в коллектор легких фракций» [8].

«Такой способ обвязки конденсаторов необходим для того, чтобы избежать потери метанола и избежать переохлаждения флегмы, особенно зимой, что может привести к получению некондиционной продукции.

Уровень коллектора при температуре 50 - 80 °С регулируется насосом. Верхняя тарелка колонки является сепарационной насадочной. Из сборника с температурой 50 – 80 °С флегма подается насосом на верхнюю тарелку колонны. В основной ректификационной колонне с температурой 40 – 120 °С кубовая жидкость подается насосом на тарелки питания с получением метанол-ректификата» [8].

В результате процесса теплопередачи и массообменных процессов, метанол и небольшое количество летучих примесей сосредотачиваются в верхних тарелках колонны. Пары метанола из верхней части тарелки поступают в холодильник. В холодильнике пары метанола конденсируются и направляются в сборник флегмы. Флегма с температурой 40 – 100 °С насосом подается на верхние тарелки колонны. Периодически происходит сжигание на факельной установке накопленных летучих примесей [8].

«Ректифицированный метанол отбирают с тарелки № 3 и охлаждают до температуры до 40 °С в водяном охладителе и доставляют на склад метанола Кубовая вода откачивается насосом, предварительно охлаждается в теплообменнике не более чем на 60 °С, нагревая питание колонны. Предусмотрен рецикл данного потока обратно в сепаратор метанол-сырца для поддержания содержание воды в питании колонны отгонки легких фракций не менее 20 % (вес.) и абсорбции метанола из газовой фазы сепаратора, а также был» [8].

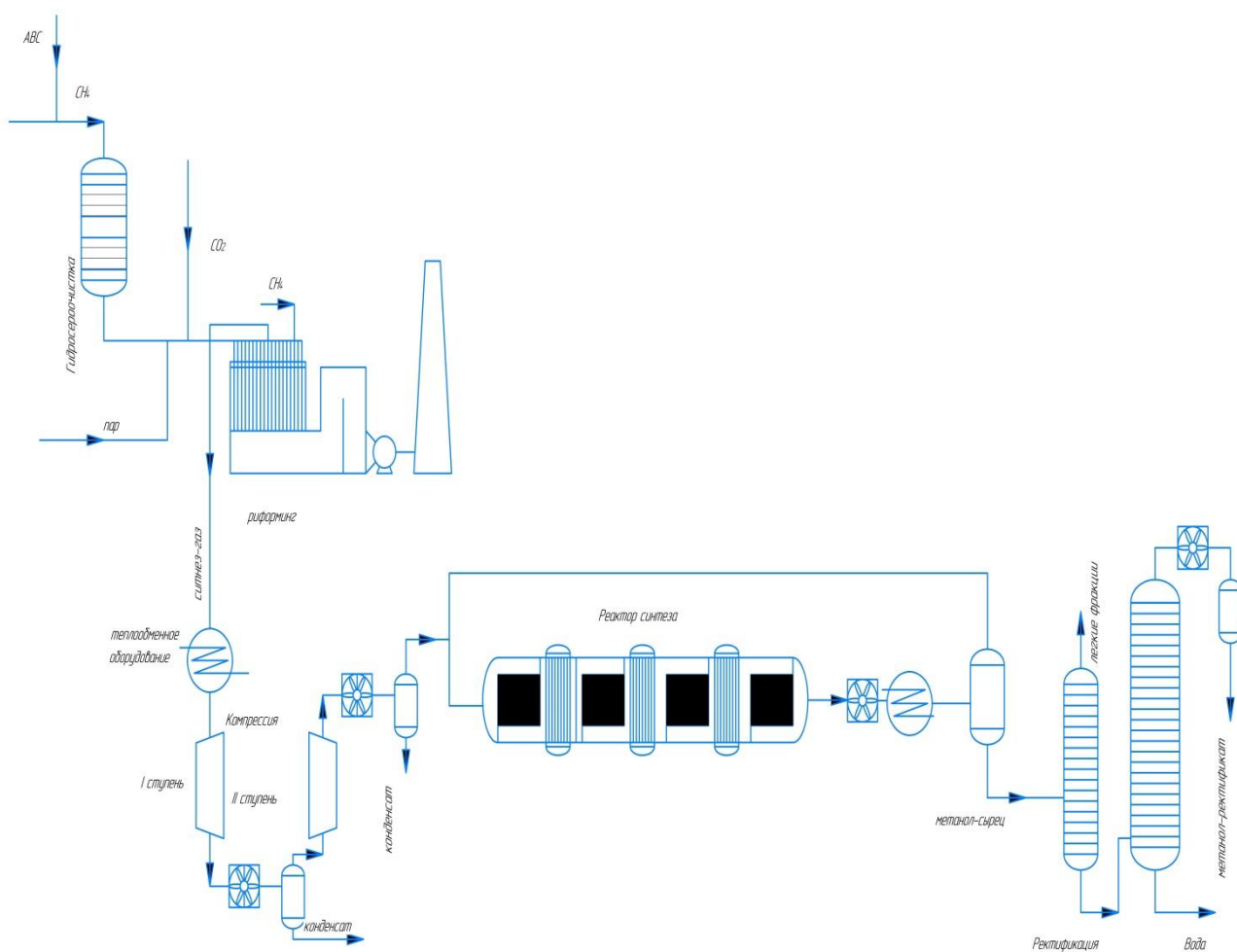


Рисунок 7 – Технологическая схема синтез метанола

Недостатком данной технологии является низкопроизводительная стадия синтеза метанола. Это связано с использованием адиабатического режима на полках реактора. Помимо этого, адиабатический режим способствует снижению срока службы катализатора и росту выхода продуктов побочных реакций. Указанные недостатки, можно устранить, используя реактор, работающий в изотермическом режиме.

Технология с использованием адиабатического четырехполочного реактора не эффективна, поэтому требуется внедрить изотермический реактор, также в схему. Мы работаем на свежем газе, включаем технологию изотермического реактора с последующей конденсацией метанола и рециркуляцией газа, прошедшего сепарацию на первые сжатия компрессора.

На выходе не большой поток газа направить на всас в компрессоре синтез газа на первую ступень, для повышения эффективность контура синтез метанола.

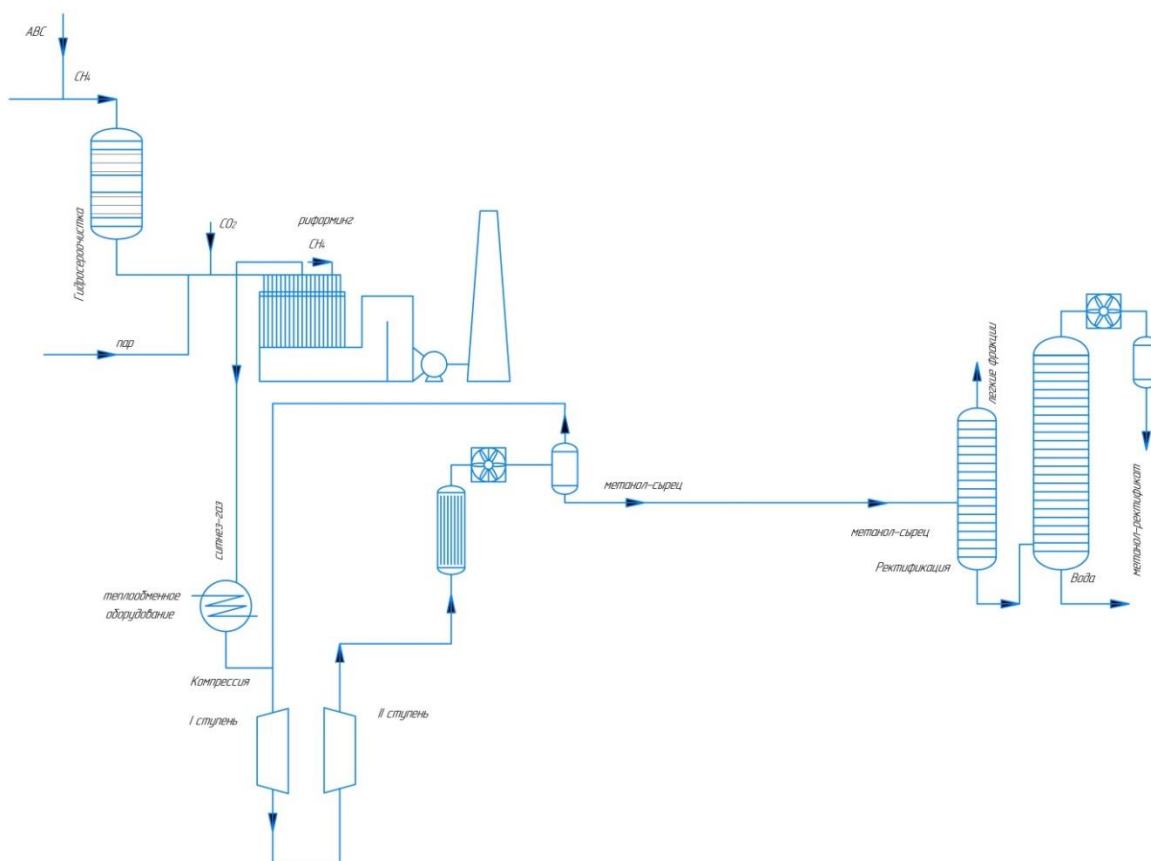


Рисунок 8 – Технологическая схема производства метанола (модернизация)

Вывод: Для реализации процесса синтеза метанола с более высокой производительностью и меньшими энергетическими затратами предлагается изменить принцип организации процесса. Синтез метанола, для достижения высоких показателей, должен осуществляться по проточной схеме с использованием изотермического реактора.

3. Расчетная часть

3.1 Расчет материального баланса

При помощи компьютерного моделирования были рассчитаны составы потоков, предлагаемой технологии синтеза метанола.

Таблица 4 – Материальный баланс проточного реактора после 2 степени сжатия компрессии

Приход				Расход			
Наименование	Состав, мол. %	кг/ч	кмоль/ч	Наименование	Состав, мол. %	кг/ч	кмоль/ч
CO ₂	9,15	27090	615,542	CO ₂	0,5	607	13,792
CO	17,93	33798	1206,541	CO	0,9	399	14,245
H ₂	69,1	9317	4639,94	H ₂	0,89	45	22,321
H ₂ O	0,39	436	24,202	H ₂ O	36,55	9755	541,493
CH ₄	3,27	3493	217,768	CH ₄	15,55	3493	217,768
Ar	0,03	27,3	0,683	Ar	0,045	27,3	0,683
N ₂	0,06	565	20,169	N ₂	1,45	565	20,169
CH ₃ OH	0,00	0,00	0,00	CH ₃ OH	44,1	59835	1867,509
Всего	100	74726,3	6724,833	Всего	100	74726,3	2697,98

3.2 Расчет теплового баланса

Уравнение теплового баланса синтез метанола:

$$Q_{\text{исх.в.}} + Q_{\text{экз.р.}} = Q_{\text{пр.}} + Q_{\text{потерь}} + Q_{\text{т.т.}} \quad (16)$$

где $Q_{\text{сырье}}$ - количество тепла исходных веществ, кДж/ч

$Q_{\text{экз.р.}}$ - количества тепла экзотермической реакции кДж/ч

$Q_{\text{пр.}}$ – количества тепла продуктов, кДж/ч

$Q_{\text{пот.}}$ – тепловые потери, кДж/ч

$Q_{\text{т.т.}}$ – количество тепло теплоносителя, кДж/ч

Значения теплоемкостей исходных веществ и продуктов реакции:

Таблица 5 – Теплоемкости смеси [9]

Компоненты	C_p при 200 °С, кДж/кмоль·К	C_p при 250 °С, кДж/кмоль·К
CO ₂	44,60	45,75
CO	30,14	30,39
H ₂	29,05	29,17
H ₂ O	35,21	35,72
CH ₄	46,55	49,48
Ar	0,521	0,521
N ₂	29,89	30,10
CH ₃ OH	51,17	58,95

1) Определим количество тепла исходных веществ

$$Q_{\text{исх.в.}} = g_i \cdot C_{p_i} \cdot T, \quad (17)$$

$$Q_{\text{CO}_2} = 615,54 \cdot 44,60 \cdot 473 = 12985308,732 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{CO}} = 1206,54 \cdot 30,14 \cdot 473 = 17200699,679 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{H}_2} = 4639,94 \cdot 29,05 \cdot 473 = 63755791,561 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 24,2 \cdot 35,21 \cdot 473 = 403034,786 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{CH}_4} = 217,77 \cdot 46,55 \cdot 473 = 4794892,526 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{Ar}} = 0,68 \cdot 0,521 \cdot 473 = 167,574 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{N}_2} = 20,16 \times 29,89 \cdot 473 = 285021,475 \text{ кДж/ч}$$

$$\Sigma Q_{\text{исх.в.}} = 99424916,333 \text{ кДж/ч} = 27618,032 \text{ кВт}$$

2) Определим количество тепла исходных веществ

$$Q_{\text{пр.}} = g_i \cdot C_{p_i} \cdot T, \quad (18)$$

$$Q_{\text{CO}_2} = 435,11 \cdot 45,75 \cdot 523 = 10410985,748 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{CO}} = 149,73 \cdot 30,39 \cdot 523 = 2379804,128 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{H}_2} = 1643,43 \cdot 29,17 \cdot 523 = 25072020,171 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = 235,53 \cdot 35,72 \cdot 523 = 4400067,827 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{CH}_4} = 217,77 \cdot 49,48 \cdot 523 = 5636460,771 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{Ar}} = 0,68 \cdot 0,521 \cdot 523 = 185,288 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{N}_2} = 20,16 \cdot 30,10 \cdot 523 = 317364,768 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{СН}_3\text{ОН}} = 1240,79 \cdot 58,95 \cdot 523 = 38254610,372 \text{ кДж/ч}$$

$$\Sigma Q_{\text{пр.}} = 86471499,073 \text{ кДж/ч} = 24019,861 \text{ кВт}$$

3) Определим количество тепла экзотермической реакции

$$Q_{\text{экз.р.}} = \Delta H \cdot g_{\text{СН}_3\text{ОН}}, \quad (19)$$

$$Q_{\text{экз.р.}} = 49500 \cdot 1240,79 = 61419105 \text{ кДж/ч} = 17060,863 \text{ кВт}$$

4) Определим тепловые потери, потери составляет 5%

$$Q_{\text{потерь}} = 0,05 \cdot (Q_{\text{исх.в.}} + Q_{\text{экз.р.}}), \quad (20)$$

$$Q_{\text{потерь}} = 0,05 \cdot (99424916,333 + 61419105) = 8042201,067 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$$

$$= 2233,945 \text{ кВт}$$

5) Определим количество тепло теплоносителя

$$Q_{\text{т.}} = Q_{\text{исх.в.}} + Q_{\text{экз.р.}} - Q_{\text{потерь}} + Q_{\text{пр.}}, \quad (21)$$

$$Q_{\text{т.}} = 99424916,333 + 61419105 - 8042201,067 - 86471499,073$$

$$= 66330321,193 \text{ кДж/ч} = 18425,089 \text{ кВт}$$

Таблица 6 – Тепловой баланс

Приход		Расход	
Тепловой поток	кВт	Тепловой поток	кВт
$Q_{\text{исх.в.}}$ - количество тепла исходных веществ	27618,032	$Q_{\text{пр.}}$ – количества тепла продуктов	24019,861
$Q_{\text{экз.р.}}$ - количества тепла экзотермической реакции	17060,863	$Q_{\text{пот.}}$ – тепловые потери	2233,945
		$Q_{\text{т.т.}}$ – количество тепло теплоносителя	18425,089
Всего	44678,895	Всего	44678,895

3.3 Расчет изотермического реактора

Расчет проточного реактора [6], [7], [17], [18]

Находим объемный расход

$$V_{\text{об}} = 150636,192 \text{ м}^3/\text{ч} \text{ переводим в } V_{\text{реал}}$$

$$V_{\text{реал}} = V_{\text{об}} \cdot \frac{1}{p} \cdot \frac{T}{273}, \quad (22)$$

Находим объемный расход при нормальных условиях по уравнению (22):

$$V_{\text{реал}} = 150636,192 \cdot \frac{1}{100} \cdot \frac{473}{273} = 2609,924 \text{ м}^3/\text{ч} = 0,725 \text{ м}^3/\text{с}$$

Находим объем катализатора

$$\frac{V_{\text{реал}}}{V_{\text{кат}}} = t, \quad (23)$$

где $t = 0,1$ с – время контакта синтез-газ с катализатором

$$V_{\text{кат}} = \frac{V_{\text{реал}}}{t}, \quad (24)$$

Находим объем катализатора по уравнению (24):

$$V_{\text{кат}} = \frac{0,725}{0,1} = 7,25 \text{ м}^3$$

С помощью объема катализатора выберем теплообменник, который обладает объемом трубок для достаточного размещения требуемого объема катализатора [6], [7].

Выберем реактор по параметрам:

Диаметр $D = 1800$ мм

Длина трубки $L = 9$ м

Внутренний диаметр $d = 0,05$ м

Количество трубок $N = 411$ штук

Определим требуемого теплообменной поверхности проточного реактора:

Находим коэффициент теплопередачи:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{a_1} + \frac{\delta}{\lambda_{ст}} + \frac{1}{a_2}}, \quad (25)$$

где a_1 – коэффициент теплоотдачи от газового потока в стенке

a_2 – коэффициент теплоотдачи от газового потока в стенке

λ – теплопроводность

$$a_1 = \frac{\lambda_{ст}}{d} \left(2,58 \cdot Re^{\frac{1}{3}} \cdot Pr^{\frac{1}{3}} + 0,94 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{0,4} \right), \quad (26)$$

$$a_2 = \frac{3,4 \cdot \Pi^{1,8}}{1 - 0,045 \cdot \Pi}, \quad (27)$$

где Π – давление воды, в кгс/см²

Находим площадь поперечного сечения по уравнению (28)

$$S = 0,785 \cdot D^2 = 0,785 \cdot 1,8^2 = 2,54 \text{ м}^2, \quad (28)$$

Находим фиктивную скорость по уравнению (29):

$$w = \frac{V}{3600 \cdot S}, \quad (29)$$

$$w = \frac{2609,924}{3600 \cdot 2,54} = 0,285 \text{ м/с}$$

Находим критерий Рейнольдса по уравнению (30):

$$\text{Pr} = \frac{c_p \cdot \mu}{\lambda}, \quad (30)$$

$$\text{Re} = \frac{0,285 \cdot 0,05 \cdot 28,464}{0,000017} = 23860$$

Находим критерий Прандтля по уравнению (31):

$$\text{Pr} = \frac{c_p \cdot \mu}{\lambda}, \quad (31)$$

$$\text{Pr} = \frac{31,236 \cdot 0,000017}{0,31} = 0,002$$

Из этого находим коэффициенты теплотдачи из уравнения (26) и (27):

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{46,5}{0,07} \left(2,58 \cdot 23860^{\frac{1}{3}} \cdot 0,002^{\frac{1}{3}} + 0,94 \cdot 23860^{0,8} \cdot 0,002^{0,4} \right) \\ &= 171424,452 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}) \end{aligned}$$

$$a_2 = \frac{3,4 \cdot 40^{1,8}}{|1 - 0,045 \cdot 40|} = 3251,598 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$$

Находим коэффициент теплопередачи по уравнению (32):

$$K = \frac{1}{\frac{1}{171424,452} + \frac{0,002}{46,5} + \frac{1}{3251,598}} = 2805,952$$

Находим поверхность теплопередачи по уравнению (33):

$$F = \frac{Q}{K \Delta t_{cp}}, \quad (33)$$

$$F = \frac{17060,863 \cdot 1000}{2805,952 \cdot 8,7} = 698,878 \text{ м}^2$$

Определяем гидравлическое сопротивление [18]:

$$\Delta P = \frac{\lambda \cdot H \cdot f \cdot \rho \cdot w^2}{8 \cdot \varepsilon^3}, \quad (34)$$

где λ – коэффициент гидравлического сопротивления

$H = 9 \text{ м}$ – высота в аппарате

$f = 415 \text{ м}^2/\text{м}^3$ – удельная поверхность катализатора [18]

$\rho = 28,464 \text{ кг}/\text{м}^3$ – плотность смеси

$\varepsilon = 0,43$ – свободный объем [18]

Находим критерий Рейнольдса по уравнению (19):

$$Re = \frac{4 \cdot W}{f \cdot \mu}, \quad (35)$$

Находим массовую скорость по уравнению (36) [7]:

$$W = \frac{m}{3600 \cdot S}, \quad (36)$$

$$W = \frac{74288,877}{3600 \cdot 2,54} = 8,124 \frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$$

$$Re = \frac{4 \cdot 8,124}{415 \cdot 0,000017} = 4606,095$$

Находим коэффициент гидравлического сопротивления по уравнению (37), если $Re = 50-7200$ [18], то

$$\lambda = \frac{11,6}{\text{Re}^{0,25}} = \frac{11,6}{4606,095^{0,25}} = 1,408, \quad (37)$$

Определяем гидравлическое сопротивление по уравнению (34):

$$\Delta P = \frac{1,408 \cdot 9 \cdot 415 \cdot 28,464 \cdot 0,285^2}{8 \cdot 0,43^3} = 19115,407 \text{ Н/м}^2 = 0,0191 \text{ МПа}$$

Полученное значение значительно меньше рабочего давления в реакторе, которое составляет 10,13 МПа.

Вывод: в расчетной части провели расчет материального и теплового баланса для изотермического реактора, подобрали реактор и провели конструктивный расчет данного реактора в приложении А.1. Значения для данного изотермического рассчитаны в конструктивной части реактора: объем катализатора в реакторе $V_{\text{кат}} = 7,25 \text{ м}^3$, площадь поперечного сечения $S = 2,54 \text{ м}^2$, коэффициент теплопередачи $K = 2805,92$, поверхность теплопередачи $F = 698,878 \text{ м}^2$ и гидравлическое сопротивление $\Delta P = 10,13 \text{ МПа}$.

Заключение

Совершенствование промышленного процесса синтеза метанола имеет большое значение для химической промышленности, так как он является сырьем для различных процессов. Хотя технология его производства достаточно хорошо изучена, она имеет потенциал для интенсификации на основании передовых научных исследований.

Кинетика синтез метанола сильно зависит от постоянства температуры в зоне реакции для того чтобы осуществить синтез метанола в условиях постоянных температур применяются изотермические реактора разнообразных конструкций. Наиболее рациональным будет применение кожухотрубчатого реактора

В результате анализа технологических показателей процесса синтеза метанола на крупнотоннажном агрегате, был сделан вывод о необходимости изменения принципа организации работы реакторного блока. Вместо рециркуляционной схемы с 4-хполочным адиабатическим реактором предложена проточная схема с изотермическим реактором.

Проведенные расчеты показывают:

- производительность агрегата выросла на 1 т/час;
- объем загрузки катализатора для осуществления процесса снизился на 47%;
- габаритные размеры изотермического реактора значительно ниже таковых для адиабатического реактора.

Помимо этого, проведение процесса синтеза метанола в изотермическом режиме несет следующие положительные эффекты:

- увеличение срока сохранения активности катализатора;
- уменьшение выхода побочных продуктов;
- снижение энергетических затрат на производстве на единицу продукции.

Список используемой литературы

1. Афанасьев С.В., Капитонов М.С., Лисовская Л.В. // Совершенствование технологии и оборудования крупнотоннажного производства диоксида углерода. // Технические газы. 2007. №3. С.51–55.
2. Афанасьев С.В., Трофимов Д.И., Сергеев С.П. // Технология переработки углекислого газа в метанол. // Химическая техника №3/2016. 40
3. Бочкарев В.В., Волгина Т.Н. Катализаторы получения метанола из синтез-газа. // Химическая промышленность сегодня: Катализ и каталитические процессы, № 9. 2011, с. 18-23.
4. Вакк Э.Г., Шуклин Г.В., Лейтес И.Л. // Получение технологического газа для производства аммиака, метанола, водорода и высших углеводородов. // Теоретические основы, технология, катализаторы, оборудование, системы управления. Москва. 2011.-480с.
5. Гимаева А.Н. // Развитие технологий производства метанола и диметилового эфира на молибдебитных и труднодоступных месторождениях. // Уфа 2015.-154с.
6. Дытнерского Ю.И.. // Основные процессы и аппараты химической технологии. // Пособие по проектированию. М: Химия 2002. – 496 с.
7. Дытнерский, Ю. И. Процессы и аппараты химической технологии: Учеб. для студентов хим.-технол. специальностей вузов // Дытнерский;Ю. И. 3. изд. - М. : Химия, 2002- 368с.
8. Караваев М.М., Леонов В.Е., Попов И.Г., Шепелев Е.Т. // Технология синтетического метанола/. М. : Химия, 2001.-239с.
9. Карапетьянц М.Х. // Химическая термодинамика. // Методы расчета теплофизических свойств газов и жидкостей. М.: Химия, 2000. - 248 с.
10. Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф.. // Технология получения и применения метанола/, Учебное пособие 2016.-165с.

11. Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгаретен М.Г. // Общая химическая технология. // Учеб. для вузов – 3-е изд., перераб. – М.: Академкнига, 2004.- 528с.
12. Лapidус А.Л., Голубева И.А., Шагфоров Ф.Р. // Газохимия. // Учебное пособие.-М.: Центр Лит-Нефтегаз. 2008.-450с.
13. Матышак В.А. и др. // Свойства поверхностных соединений в превращении метанола на у-А1203 по данным ИК-спектроскопии. // Кинетика и катализ. 2009. - Т. 50. -№ 1. - С. 120-131.
14. Махмутов Р.А. // Оптимизация технологии малотоннажного процесса синтеза метанола на месторождениях Крайнего Севера: диссертация кандидата технических наук: 05.17.07 // Махмутов Рустам Афрайльевич; [Место защиты: Уфим. гос. нефтяной техн. ун-т]. - Уфа, 2013. - 120 с.
15. Мещеряков Г.В. // Реакторы синтеза метанола с выходом продукта более 5 об. %. // Известия ТулГУ. Естественные науки. 2014. Вып. 1. Ч. 2.
16. Ола Дж., Гепперт А., Пракаш С. // Метанол и энергетика будущего. // М.: Лаборатория знаний. 2014.-418с.
17. Павлов. К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. // Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л: Химия, 1987. – 576 с.
18. Плановский А.Н., Рамм В.М., Каган С.З.. // Процессы и аппараты химической технологии: Химия, 1986 - 279с.
19. Розовский А.Я. // Каталитические синтезы на основе СО и Н₂ и на основе метанола: обзорная информация. М.: НИИТЭХИМ, 1991.
20. Розовский А.Я. // Механизм и кинетика реакций одноуглеродных молекул на Си-содержащих катализаторах. // Кинетика и катализ.-2003.-Т. 44.-№ 3.-С. 391-411
21. Розовский А. Я. // Теоретические основы процесса синтез метанола. М.: Химия 2000.-260с.

22. Тимофеев В.С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза / В.С. Тимофеев, Л.А. Серафимов. — М.: Высш. шк., 2003. 536 с.
23. 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. 38
24. 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.
25. 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.
26. 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.
27. Sherwin MB., Frank ME. Methanol by three phase reaction / *Hydrocarbon Proces*, 1976. P.122–124.
28. Tijm PJ, Waller F, Brown D. Methanol technology developments for the new millennium / *Appl Catalysis A Gen*, 2001. P. 275-282.

Приложение А

Изотермический реактор

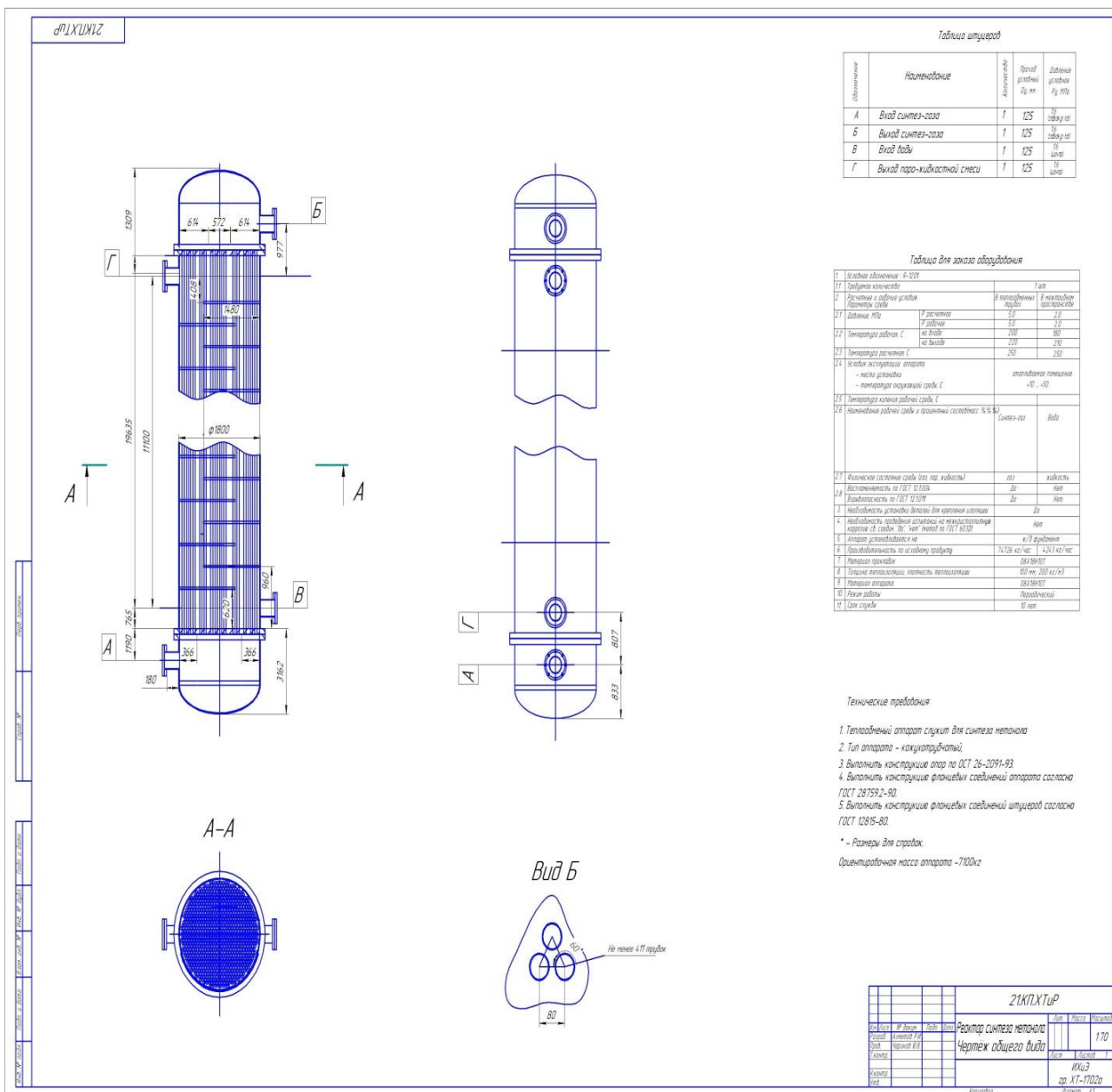


Рисунок А.1 – Изотермический реактор