

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 Оптимизация процесса синтеза метанола ООО «ТОМЕТ»

Обучающийся

А.Д. Валиулин

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.В. Чариков

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2023

Аннотация

Бакалаврскую работу выполнила: Валиулин А.Д.

Тема работы: «Оптимизация процесса синтеза метанола ООО «ТОМЕТ».

Научный руководитель: Чариков Ю. В.

Цель бакалаврской работы – увеличение производительности блока синтеза крупнотоннажного производства метанола.

Структура и объем работы: бакалаврская работа состоит из введения, трех разделов, заключения и списка используемых источников. Бакалаврская работа изложена на 62 страницах, включает 13 таблиц и 7 рисунка, а также список литературы из 49 источников.

Выпускная квалификационная работа посвящена оптимизации процесса синтеза метанола в рециркуляционной схеме, построенной на использовании многополочного адиабатического реактора.

Объектом исследования является стадия синтеза установки получения метанола

Во введении поставлена цель и сформулированы задачи работы

В первом разделе описаны основные свойства метанола механизм его синтеза, применяемые технологии.

Во втором разделе проанализирована технологическая схема производства, предложено техническое решение для оптимизации процесса.

В третьем произведены расчеты основного технологического оборудования.

В заключение перечислены основные результаты и сделаны выводы.

Содержание

| | |
|---|----|
| Введение..... | 4 |
| 1 Аналитическая часть..... | 5 |
| 1.1 Метанол, его свойства и области применения | 5 |
| 1.2 Химизм и кинетика синтеза метанола | 8 |
| 1.3 Обзор технологий синтеза метанола..... | 12 |
| 2 Технологическая часть | 17 |
| 2.1 Анализ технологического процесса | 17 |
| 2.2 Обоснование технического предложения по оптимизации..... | 25 |
| 3 Расчетная часть..... | 30 |
| 3.1 Материальный баланс реактора синтеза..... | 30 |
| 3.2 Энергетический баланс реактора синтеза | 37 |
| 3.3 Конструктивный расчета адсорбера..... | 41 |
| Заключение | 56 |
| Список используемой литературы и используемых источников..... | 57 |

Введение

В современных условиях повышается интерес к совершенствованию производственных процессов для увеличения эффективности и экономичности промышленных производств. Оптимизация технологических процессов синтеза метанола является актуальной задачей, поскольку этот продукт широко применяется в производстве пластмасс, синтетических волокон, лекарственных средств и других химических продуктов.

Объем мирового производства метанола постоянно меняется в зависимости от спроса на этот химический продукт и технологических инноваций. В 2020 году глобальное производство метанола составляло примерно 90-100 миллионов тонн в год.

Китай является крупнейшим производителем метанола в мире. Производство в этой стране составляет значительную долю мирового объема из-за высокого спроса на химические продукты для производства пластмасс, удобрений, красителей и других промышленных продуктов. Соединенные Штаты также являются крупным производителем метанола, используемого в производстве химической продукции и в различных отраслях, таких как производство формальдегида, пластмасс и топлива. Некоторые страны, такие как Норвегия и Россия, также имеют крупные заводы по производству метанола. Иран занимает важное место в производстве метанола в мире благодаря наличию больших запасов природного газа, из которого изготавливается метанол.

Целью работы является увеличение производительности блока синтеза крупнотоннажного производства метанола.

Достижения цели необходимо решить следующие задачи:

- изучить свойства метанола, кинетику его образования;
- проанализировать технологию синтеза метанола;
- предложить техническое решение по оптимизации процесса;
- произвести расчеты основного технологического оборудования.

1 Аналитическая часть

1.1 Метанол, его свойства и области применения

Метиловый спирт (метанол) — бесцветная, легко летучая жидкость с характерным запахом. Температура кипения метанола составляет около 64,7 градусов Цельсия, а температура плавления - около - 97,6 градусов Цельсия. Плотность метанола при нормальных условиях (20 °С) составляет около 0,791 г/см³.

Метиловый спирт хорошо растворим в воде. Это означает, что он является гигроскопичным (притягивает воду) и образует гомогенные смеси с водой в широком диапазоне концентраций.

Метанол является токсичным для человека при употреблении внутрь. Он может вызвать серьезные проблемы со здоровьем, включая осложнения с зрением и нервной системой.

Метанол образует азеотропы с различными другими жидкостями, что означает, что при смешивании он может образовывать специфические смеси с постоянными температурами кипения [49].

Метанол горюч, и его пары могут образовывать взрывоопасные смеси с воздухом при определенных условиях.

Метанол хорошо испаряется при комнатной температуре, поэтому при работе с ним необходимо соблюдать меры предосторожности из-за высокой летучести.

Эти свойства делают метиловый спирт важным химическим веществом в различных отраслях промышленности, включая производство ряда химических соединений, используется в качестве растворителя и топлива, а также в других технических и химических процессах. Однако его высокая токсичность также требует особой осторожности при его использовании.

Области применения метанола обусловлены сочетанием физических и химических свойств метанола.

Так метанол может окисляться до формальдегида (CH_2O) и далее до уксусной кислоты (CH_3COOH) с образованием воды. Такие реакции можно проводить с помощью кислорода, азота или хлора, используя катализаторы или при помощи других химических реагентов. Эти процессы являются основой для получения важных крупнотоннажных продуктов применяемых для производства смол, пластмасс, лакокрасочных материалов и прочих продуктов.

Метанол обладает слабыми кислотными свойствами и может образовывать соли, например, с металлами, образуя метанолаты.

Метилловый спирт часто используется в синтезе эфиров. Путем реакции метанола с кислотой, обычно карбоновой, образуются эфиры. Например, реакция с уксусной кислотой.

Также он может реагировать с карбонильными соединениями, образуя гемиацетали и ацетали. Эти реакции широко используются в органическом синтезе для образования функциональных групп и управления структурой молекул [48].

Метилловый спирт может вступать в реакцию дегидратации с образованием диметилового эфира, который может быть использован как замена нефтяному дизельному топливу или использован в качестве полупродукта для синтеза олефинов. Конечным продуктом технологии являются этилен, пропилен, бутен и более крупные олефины.

Сначала метанол преобразуется в диметилловый эфир путем дегидратации. Это происходит обычно в присутствии катализатора, часто молибденовой или γ -оксида алюминия на кремнийорганической основе. Далее диметилловый эфир затем проходит процесс метатеза или каталитического превращения в присутствии специальных катализаторов, таких как каталитические системы на основе ZSM-5 или других цеолитов. Этот шаг приводит к образованию олефинов различных длин углеродной цепи, таких как этилен, пропилен, бутен и далее более крупные олефины.

Процесс «метанол в олефины» имеет промышленное значение, поскольку он предоставляет способ производства олефинов из метанола, что может быть полезным в случае, если имеется избыток метанола или его дешевое производство. Олефины, такие как этилен и пропилен, являются важными промежуточными продуктами для производства пластмасс, синтетических волокон, каучуков и других химических соединений.

Метанол может реагировать с щелочами, например, натрием или калием, образуя метанолаты.

Большие объемы метанола потребляет отрасль добычи нефти и газа, что особо актуально для нашей страны. Он используется для предотвращения образования гидратов, которые могут возникнуть в трубопроводах и оборудовании при добыче газа. Добавление метанола в газовый поток помогает предотвратить образование гидратов, приводящих к засорению или блокировке трубопроводов [11].

Метанол используется в качестве ингибитора коррозии для защиты оборудования и трубопроводов от разрушения из-за воздействия агрессивных компонентов нефти и газа.

Метанол может быть использован в системах снижения давления, где он смешивается с водой или газом для создания специальных растворов, которые применяются для снижения давления в стволе скважины или в системах подачи жидкости. В условиях низких температур, типичных для некоторых месторождений нефти и газа, метанол используется для поддержания текучести жидкостей, чтобы избежать замерзания или уменьшения их текучести [47].

Метанол может служить растворителем для различных химических реагентов, используемых при обработке нефти и газа или для очистки оборудования. В процессах отмывки и очистки газа, метанол может быть компонентом растворов абсорбентов, используемых для удаления различных загрязнений и нефтепродуктов из газа.

Широта области применения предопределяет важность совершенствования технологий производства метанола.

1.2 Химизм и кинетика синтеза метанола

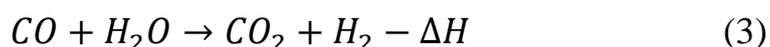
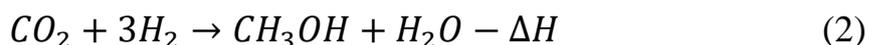
Процесс синтеза метанола в промышленных масштабах обычно происходит посредством катализа газообразных компонентов, таких как углекислый газ и водород, в присутствии катализатора. Основной метод синтеза метанола, используемый в промышленности, происходит посредством реакции взаимодействия компонентов синтез-газа.

Основной реакцией синтеза метанола считается следующая:



Это уравнение показывает, что одна молекула углекислого газа и две молекулы водорода реагируют для образования одной молекулы метанола. Эта реакция сопровождается выделением тепла и обычно происходит при повышенных температурах и давлениях.

Вместе с тем существует ряд исследований доказывающих ведущую роль диоксида углерода в образовании метанола. А монооксиду отводится лишь роль участника реакции «равновесия водяного газа», по которому он взаимодействует с водой. Этот подход описывается следующими уравнениями:



Таким образом монооксид связывает реакционную воду и восстанавливает исходные реагенты в газовой смеси [46]. Константы равновесия реакции равновесия водяного газа на несколько порядков выше

Преимущества использования цинк-хромовых катализаторов включают их стабильность, относительную дешевизну сырьевых компонентов и неплохую активность в процессе синтеза метанола. Однако, по мере развития технологий и появления новых исследований в области катализа, эти катализаторы постепенно утратили свою конкурентоспособность по сравнению с более современными катализаторами, такими как медно-цинковые и медно-оксидные системы [45].

Недостатки цинк-хромовых катализаторов, которые стали причиной их постепенного отхода в производстве метанола, включают следующие аспекты:

- относительно низкая эффективность;
- высокие параметры процесса;
- экологические аспекты утилизации

По сравнению с более современными катализаторами, цинк-хромовые катализаторы имеют более низкую эффективность в синтезе метанола, что снижает их привлекательность для промышленного использования. Использование цинк-хромовых катализаторов требует более высоких температур и давлений для обеспечения реакции синтеза метанола, что может сделать процесс менее эффективным и затратным. Эти катализаторы могут создавать проблемы с выбросами и загрязнениями, что требует более тщательного управления процессом и очистки.

С развитием катализаторных технологий и появлением более эффективных, стабильных и более дешевых в производстве альтернатив, таких как медно-цинковые катализаторы или катализаторы на основе оксида меди, цинк-хромовые катализаторы стали менее привлекательными для использования в синтезе метанола в современных производственных процессах.

Процесс синтеза метанола обычно происходит в присутствии газовых компонентов, таких как водород и углекислый газ, однако эти газы часто

могут содержать примеси сернистых соединений, которые могут негативно влиять на работу катализатора.

Сернистые соединения, такие как сероводород или органические соединения серы, могут дезактивировать катализатор, что приводит к его низкой эффективности и стабильности. В процессе синтеза метанола наличие даже небольших количеств сернистых примесей может существенно снижать производительность и срок службы катализатора [31].

На момент открытия каталитических свойств медно-цинковых систем технологии очистки газов от сернистых соединений могли быть недостаточно развитыми или неэффективными для обеспечения достаточно чистых газовых потоков, не содержащих сернистые примеси. В результате это делало использование катализаторов менее эффективным и экономически нецелесообразным [44]. Цинк-хромовые катализаторы отличаются как раз меньшей чувствительностью к наличию сернистых соединений, что и обусловило их первоначальное повсеместное применение.

С развитием технологий очистки газов и появлением более эффективных методов удаления сернистых соединений из сырьевых газов, медно-цинковые катализаторы стали более предпочтительными, так как их работа не так сильно зависит от содержания сернистых примесей в сырье, и они оказались более стабильными и эффективными при современных методах очистки газовых потоков.

Разрабатываются новые каталитические системы на основе меди и циркония, церия и других элементов преимуществом которых являются высокая активность, селективность (высокий выход метанола), стабильность и относительно большая долговечность в процессе эксплуатации.

На скорость процесса синтеза метанола влияют следующие факторы:

- вид каталитической системы;
- температура;
- давление;
- соотношение компонентов.

Различные каталитические системы проявляют активность в разных температурных диапазонах, при разных давлениях, имеют разную селективность и пробег. Соответственно влияют на компоновку технологической цепочки и конструкцию используемых аппаратов.

Обычно синтез метанола происходит при умеренных температурах (примерно от 200 до 300°C) и высоком давлении (от 5 до 15 МПа). Это позволяет достичь приемлемой скорости реакции и высокой конверсии реагентов [30].

Оптимальное соотношение CO, CO₂, H₂, H₂O, CH₃OH в синтез-газе важно для процесса синтеза метанола. Согласно принципу Ле-Шателье процесс может быть ускорен за счет снижения концентрации продуктов и увеличению концентрации реагентов.

1.3 Обзор технологий синтеза метанола

Сырьем для производства метанола являются углеводороды различного происхождения. Это может быть природный газ, нефтяной попутный газ, уголь. Первичная обработка углеводородов происходит при помощи процессов газификации и риформинга. Обычно углеводородное сырье предварительно очищают от сернистых соединений, при помощи процессов гидросероочистки [43].

Процессы риформинга заключаются в окислении углеводородов с получением смеси оксидов углерода и водорода с непрореагировавшим сырьем. Аппаратурное оформление и условия процесса зависят от вида используемого окислителя. Могут быть использованы водяной пар, углекислый газ, воздух, кислород или их смеси. Использование кислорода и воздуха позволяют реализовать автотермический процесс, то есть без потребления стороннего тепла. Реализация процессов парового и углекислотного риформинга требует значительных затрат тепловой энергии, получаемой при сжигании топлива [16].

От полученного синтез-газ отделяют воду и направляют на сжатие в компрессорном агрегате. Сжатый газ направляется на стадию синтеза.

В промышленности используются две концепции построения технологических схем: рециркуляционную и проточную.

Для проточной схемы характерно использование проточных изотермических реакторов. Процесс ведется при относительно низких температурах. Сырьевые компоненты практически полностью превращаются в метанол, воду и побочные продукты. Далее их конденсируют. Несконденсировавшиеся газы используют в качестве топлива.

Использованием проточной схемы и изотермического реактора имеет ряд преимуществ. Изотермический реактор позволяет поддерживать постоянную температуру внутри реактора. Это важно для процесса синтеза метанола, так как оптимальная температура играет ключевую роль в обеспечении высокой эффективности реакции. Проточная схема с изотермическим реактором может обеспечить высокую скорость протекания процесса синтеза метанола. Это позволяет обрабатывать большие объемы сырья и получать значительные количества продукции за короткое время. Эффективность изотермического реактора может помочь снизить потери продукции за счет улучшения условий реакции и оптимизации параметров процесса. Это может привести к повышению выхода желаемого продукта - метанола. Проточная схема с изотермическим реактором позволяет более тщательно контролировать параметры процесса, такие как давление, расходы реагентов и время контакта, что способствует повышению эффективности производства. Контролируемые условия реакции в изотермическом реакторе снижают вероятность побочных реакций или образования нежелательных продуктов, что способствует повышению чистоты получаемого метанола.

Рециркуляционная схема предполагает использование многополочных реакторов, работающих в адиабатическом режиме. Съем тепла реакции производится путем нагрева теплоносителей во встроенных

теплообменниках или разбиением реакционной смеси на части и ввод их после каждой полки.

Использование рециркуляционной схемы и адиабатическим многополочным реактором имеет несколько преимуществ. Рециркуляционная схема позволяет эффективно использовать реакционную смесь, так как неизрасходованные реагенты могут быть возвращены обратно в реактор для дальнейшего использования. Это помогает улучшить выход метанола и повысить эффективность процесса. Благодаря возможности рециркуляции неиспользованных реагентов обратно в реактор, можно снизить потребление и затраты на реагенты, что может улучшить экономическую эффективность производства метанола [42]. Использование адиабатического многополочного реактора позволяет достичь более полной конверсии реагентов и повысить выход метанола за счет эффективного использования энергии и ресурсов. Рециркуляционная схема с адиабатическим многополочным реактором позволяет лучше контролировать параметры реакции, такие как давление, температура и расход реагентов, что способствует оптимизации процесса и повышению эффективности. Применение адиабатического реактора может помочь снизить энергозатраты, поскольку такие реакторы обычно работают без поступления или отвода тепла извне, что уменьшает энергетические потери в процессе. Улучшенная эффективность процесса и снижение расхода реагентов также могут привести к снижению выбросов и экологическим нагрузкам, что важно с точки зрения экологической устойчивости производства [32].

Также встречаются и комбинированные схемы использующие и изотермические и адиабатические реактора.

Исходя из особенностей процесса в этих схемах конструируются реактора. Изотермические реактора представляют из себя теплообменник с развитой поверхностью теплообмена. Катализатор может располагаться как в трубном, так и в межтрубном пространстве. Теплоноситель воспринимает

тепло реакции, тем самым обеспечивая низкий температурный градиент в реакционной зоне.

Адиабатические реактора объединяют в корпусе отдельные катализаторные полки на которых происходит процесс синтеза. Полочное пространство разделено теплообменниками в которых тепло реакции отводится теплоносителем.

Примером изотермического реактора может быть проект фирмы Linde представленный на рисунке 2.

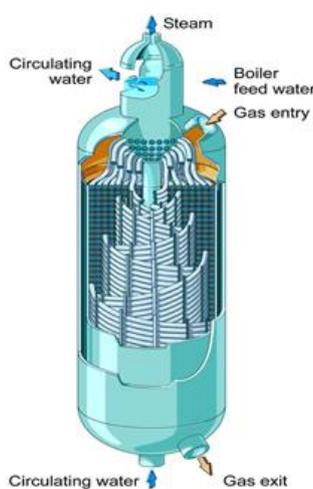


Рисунок 2 – Изотермический реактор Linde

Компанией Lurgi разработана концепция использования тандема трубчатых реакторов, представленная на рисунке 3.

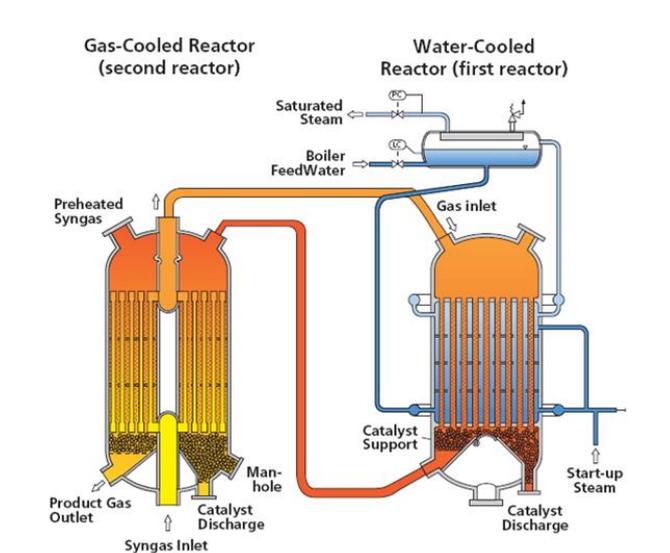


Рисунок 3 – Реакторный тандем Lurgi

В обоих проектах реализуется изотермический режим работы реакторов.

ООО «ТОМЕТ» эксплуатирует рециркуляционную схему с адиабатическим реактором. Конструкция реактора представлена на рисунке 4.

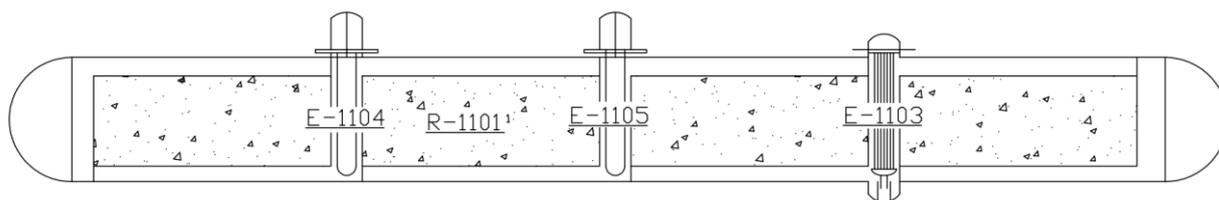


Рисунок 4 – Четырехполочный адиабатический реактор

Вывод по разделу: Метанол является важнейшим продуктом крупнотоннажной химии и совершенствование технологии его синтеза является актуальной задачей. Для оптимизации процесса синтеза могут быть использованы: смена каталитической системы, изменение параметров процесса и изменение состава реакционной смеси [41].

2 Технологическая часть

2.1 Анализ технологического процесса

Производство синтетического метанола состоит из четырех основных стадий:

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

Принципиальная технологическая схема производства приведена на рисунке 5.

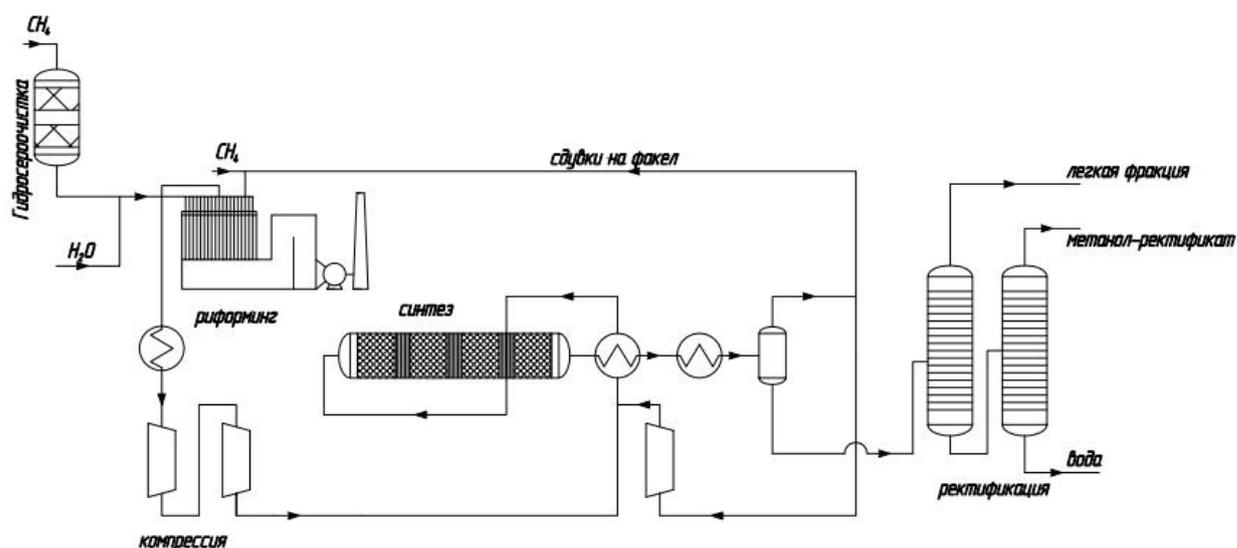


Рисунок 5 – Принципиальная схема производства метанола

Исходным сырьем для производства метанола является природный газ.

«Гидросероочистка природного газа производится при температуре не более $420^{\circ}C$ и давлении $1,2 - 3,4$ МПа гидрированием серосодержащих примесей водородом продувочного газа стадии синтеза метанола в газовой фазе над слоем алюмо-кобальт-молибденового (АКМ) катализатора HSD до

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

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

Реактор конверсии метана представляет собой трубчатую печь. Катализатор конверсии загружается в трубы, обогреваемые дымовым газом, образующимся при сжигании топливной смеси на горелках в межтрубном (радиационном) пространстве печи [17].

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

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

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

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

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

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

«Исходным сырьем для производства метанола является природный газ, поступающий из сети предприятия с давлением не более 4,5 МПа и температурой 90-120°C.

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

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

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

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

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

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

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

Зона катализа обогревается дымовыми газами. Горелки пространственно размещены между вертикальными каталитическими трубами, таким образом, чтобы факельные струи не вызывали эрозии конструктивных элементов печи» [4].

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

– подогреватель сырьевой смеси;

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

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

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

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

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

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

В результате побочных превращений при синтезе метанола образуются примеси различного строения. Это альдегиды, эфиры, спирты, углеводороды [33].

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

Повышение давления выгодно с точки зрения благоприятного смещения равновесия реакций, но при этом растут энергозатраты на компримирование и капитальные затраты по изготовлению и содержанию оборудования высокого давления [19].

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

Повышение конверсии исходного сырья, в связи с низкой селективностью процесса приводит к росту себестоимости товарного метанола, поэтому в промышленности процесс ведут на уровне 15-20% от равновесной степени конверсии при времени пребывания в зоне катализа 10-40 секунд [24].

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

Повышение соотношения $H_2:CO$ в синтез газе циркуляции от 2 до 4,5 увеличивает производительность агрегата метанола, увеличение соотношения $H_2:CO$ с 4-5 до 10-12 снижает объемную скорость и производительность реактора [34].

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

- значительное увеличение срока пробега катализатора;

- стабильность технологического режима процесса;
- повышение селективности синтеза и снижение карбонильной коррозии оборудования.

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

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

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

Соединения хлора, мышьяка, серы, щелочные металлы являются контактными ядами для медноцинкового катализатора синтеза метанола, необратимо снижающими его активность. С этой целью в технологии проводят каталитическую гидросероочистку и используют деминерализованную воду для получения технологического пара стадии риформинга [26].

Катализатор распределен в реакторе R-1101 на 4-е секции, изотермический режим обеспечивается котлами-утилизаторами E-1104, 1105, встроенными между секциями с катализатором. Между секциями № 3 и 4 тепло процесса снимается во встроенном теплообменнике газ/газ E-1103, греющем исходное сырье узла синтеза» [6].

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

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

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

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

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

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

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

Предварительно подогретый до температуры 40-60°C в Е-1302 метанол-сырец подается на одну из тарелок питания N 7,11,17 колонны отгонки легких фракций V-1302» [6].

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

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

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

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

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

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

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

Метанол-ректификат отбирается с тарелки №3 и охладившись в водяном холодильнике Е-1307 до температуры не более 40°C выдается на склад метанола [35].

Кубовая вода откачивается насосами Р-1304 А/В, предварительно охлаждаясь в теплообменнике Е-1302 до не более 60°C, нагревая питание колонны V-1302, в ХЗК предприятия» [18].

От устройства и эффективности работы стадии синтеза зависит производительность агрегата и качество товарного метанола. С этой точки зрения наиболее рациональным будет ее совершенствование.

2.2 Обоснование технического предложения по оптимизации

Для повышения конверсии сырьевых компонентов и получения дополнительного количества метанола возможно использовать не реализованный потенциал продувочных газов. Они получаются при выделении метанола методом конденсации. Несконденсировавшиеся газы отправляются на смешение с потоком свежего газа и сжатие в рециркуляционной ступени компрессора. Состав продувочного газа после отделения метанола-сырца представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав продувочного газа

| Наименование вещества | Расход, кмоль/ч | Мольная доля | Расход на входе, кг/ч | Массовая доля |
|-----------------------|-----------------|--------------|-----------------------|---------------|
| H ₂ | 693,82 | 2,47 | 30527,9 | 13,49 |
| CO | 117,05 | 0,42 | 3277,359 | 1,45 |
| CO ₂ | 761,94 | 2,71 | 21334,38 | 9,42 |
| CH ₃ OH | 42,05 | 0,15 | 756,84 | 0,33 |
| H ₂ O | 8095,85 | 28,83 | 129533,6 | 57,22 |
| N ₂ | 105,5 | 0,38 | 3382,315 | 1,49 |
| CH ₄ | 18233,89 | 64,94 | 36467,78 | 16,11 |
| Ar | 27,89 | 0,10 | 1087,726 | 0,48 |
| Итого | 28078,18 | 2,47 | 226367,9 | 100,00 |

Видно, что поток содержит метанол в незначительной концентрации. Но абсолютные значения расхода 756кг/ч, что составляет 1,5% от общей производительности агрегата по метанолу. В рамках крупнотоннажного производства увеличение производительности по основному продукту на 1,5% достаточно существенно.

Для выделения метанола из газовой смеси сложного состава при расчетной температуре 40°C возможно осуществить процесс извлечения при помощи адсорбции [27].

Применение адсорбции для извлечения метанола из несконденсировавшихся газов в рециркуляционной схеме синтеза предполагает использование адсорбентов, способных селективно поглощать метанол из газовой смеси. Это позволяет извлекать метанол из смеси газов, сохраняя другие компоненты, которые в дальнейшем могут быть направлены обратно в реактор для повторного использования.

Процесс адсорбции метанола может быть реализован через использование специально подобранных адсорбентов или сорбентов, обладающих аффинностью к метанолу. При этом несконденсированный газ проходит через адсорбер или ряд адсорберов, где адсорбенты улавливают метанол из газовой смеси. Затем адсорбенты, насыщенные метанолом, подвергаются регенерации, то есть процессу высвобождения метанола из адсорбента.

Чтобы получить метанол в качестве товарного продукта, метанол, высвобожденный из адсорбента в процессе его регенерации, может быть подвергнут конденсации или другим методам очистки для получения чистого метанола. Это позволит выделить метанол из несконденсировавшихся газов и использовать его в качестве ценного товарного продукта.

Эффективность данного процесса зависит от выбора адсорбентов с высокой селективностью к метанолу, а также от правильной регенерации адсорбентов для освобождения улавливаемого метанола. Такой подход позволяет оптимизировать процесс синтеза метанола, повышая выход чистого метанола и улучшая общую эффективность производства.

Регенерация адсорбентов, используемых для извлечения метанола из несконденсированных газов в процессе синтеза метанола, играет важную роль в эффективности производства. Чтобы выбрать наилучший способ регенерации, важно учитывать несколько факторов:

Разные адсорбенты могут требовать различных методов регенерации. Например, термическая регенерация, использующая высокую температуру для удаления улавливаемых веществ, может быть эффективна для некоторых адсорбентов, в то время как для других более подходит химическая регенерация с использованием химических реагентов [36].

Тепловая или термическая регенерация, использующая высокую температуру для отделения метанола от адсорбента, может быть энергозатратной. В то время как процессы, использующие более мягкие условия, такие как десорбция при пониженном давлении или с использованием пара, могут потреблять меньше энергии.

Некоторые методы регенерации могут быть более щадящими по отношению к самому адсорбенту, сохраняя его структуру и свойства. Это важно для обеспечения длительного срока службы адсорбента и его повторного использования.

Метод регенерации должен обеспечивать достаточную степень очистки метанола из адсорбента, чтобы получить высококачественный метанол как конечный продукт.

Наилучший метод регенерации будет зависеть от конкретных характеристик используемого адсорбента, экономических факторов, требуемой чистоты метанола, а также средств доступных для промышленного производства и управления процессом. Оптимальный подход может включать в себя комбинацию различных методов регенерации или использование технологий, обеспечивающих максимальную эффективность и экономическую целесообразность.

Выбор оптимального адсорбента для извлечения метанола из несконденсированных газов в процессе синтеза метанола зависит от нескольких факторов. Желательно выбирать адсорбент с высокой селективностью к метанолу, чтобы обеспечить эффективное извлечение метанола из газовой смеси. Адсорбент должен иметь достаточную емкость для поглощения метанола при рабочих условиях и высоких потоках газов.

Важно, чтобы адсорбент сохранял свои свойства и стабильность в течение длительного времени эксплуатации без существенной потери активности или селективности. Выбранный адсорбент должен быть доступным по цене и экономически оправданным для использования на промышленном уровне.

Для адсорбции метанола из синтез-газа могут использоваться следующие адсорбенты:

- цеолиты;
- силикагель;
- активированный уголь.

Силикагель – это аморфный гель, обладающий хорошей способностью к адсорбции метанола благодаря его пористой структуре. Активированный уголь может быть эффективным адсорбентом для метанола благодаря большой поверхности и пористой структуре. Цеолиты – это минералы с пористой структурой, которые могут быть использованы в качестве адсорбента для извлечения метанола из газов. Это материалы, обладающие пористой структурой, которая может быть настроена для селективной адсорбции метанола. Некоторые типы молекулярных сит могут обладать хорошей селективностью и емкостью для метанола [28].

Каждый из этих адсорбентов имеет свои преимущества и ограничения. Для условий рассматриваемой технологической схемы по условиям уровней температуры, давления и соотношения компонентов выбираем активированный уголь AP-3.

Технологическая схема оптимизированного при помощи адсорберов процесса представлена на рисунке 6.

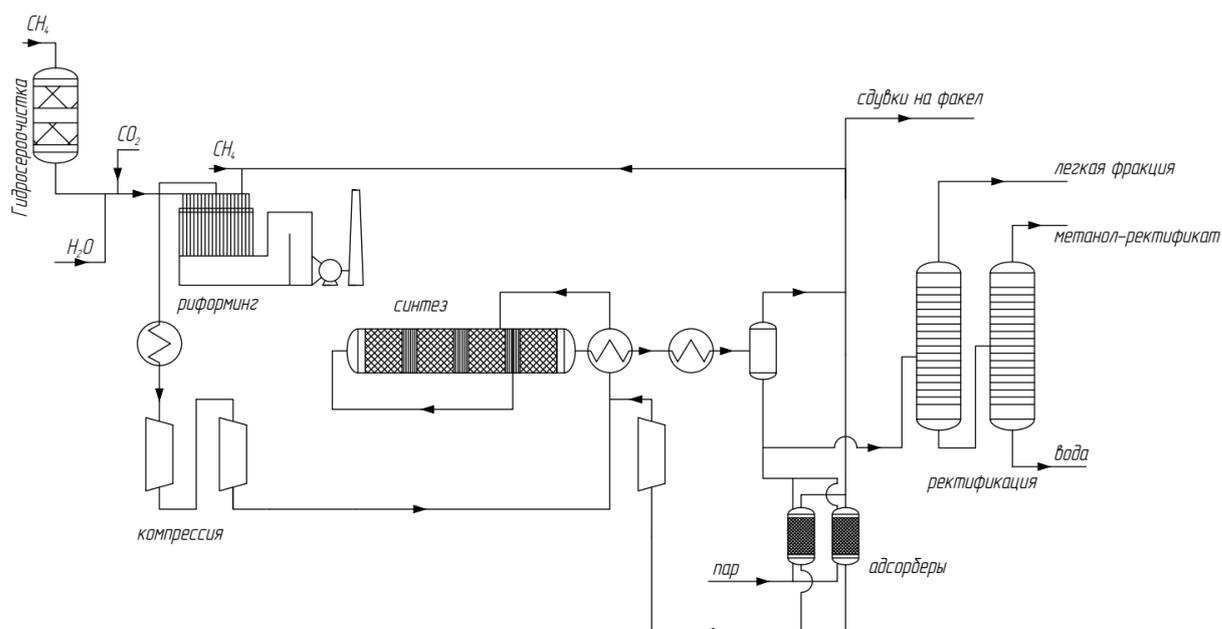


Рисунок 6 – Оптимизированная схема производства метанола

Адсорберы работают по параллельной схеме, чередуя циклы регенерации и адсорбции для обеспечения непрерывного режима работы. Регенерация производится водяным паром. Регенерат смешивается с потоком метанола-сырца и отправляется на стадию ректификации. Таким образом можно получить до 90% содержащегося в газовой смеси [37].

Вывод по разделу: Рециркуляционная схема синтеза метанола с четырехполочным реактором имеет потенциал для дополнительного получения метанола за счет извлечения его методом адсорбции. Адсорбера работающие по параллельной схеме позволят получить до 680 кг/ч метанола. Метанол в смеси с водяным паром может быть отправлен на смешение с метанолом-сырцом и выделен в существующем блоке ректификации в виде готового продукта метанола-ректификата.

3 Расчетная часть

3.1 Материальный баланс реактора синтеза

«Проектная производительность существующего производства метанола составляет 450000 тонн/год или 56250 кг/ч по готовому продукту. Процесс синтеза проводится в четырехполочном реакторе [20]. Каждая полка работает в адиабатическом режиме. После каждой полки установлено теплообменное оборудование для съема тепла реакции. То есть сырьевые компоненты газовой смеси, контактируя с катализатором превращаются в продукты. Тепло перераспределяется по всем компонентам газового потока, происходит саморазогрев смеси и концентрация метанола достигает равновесной. Далее поток охлаждается и подается на следующий слой. Расчетная схема адиабатического четырехполочного реактора представлена на рисунке 7.

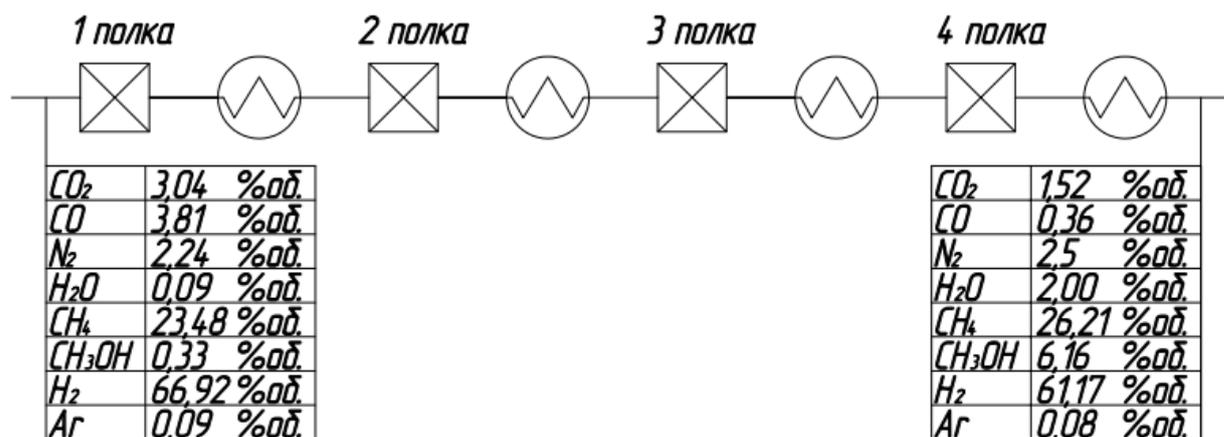


Рисунок 7 – Расчетная схема адиабатического реактора

Анализ литературных данных позволил выявить кинетические уравнения 6-11 характерны для процесса синтеза метанола» [12]:

$$\varphi_1 = 1 - \frac{P_{CH_3OH} \cdot P_{H_2O}}{K_{P1} \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2}^3} \quad (6)$$

$$\varphi_2 = 1 - \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{K_{P2} \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2}} \quad (7)$$

$$W_1 = \frac{k_1 \cdot P_{H_2} \cdot P_{CO_2} \cdot \varphi_1}{P_{CO_2} \cdot K_2 \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2O}} \quad (8)$$

$$W_2 = \frac{k_2 \cdot P_{H_2} \cdot P_{CO_2} \cdot \varphi_2}{P_{CO_2} \cdot K_2 \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2O}} \quad (9)$$

$$W_1 = \frac{k_1 \cdot P_{H_2} \cdot \varphi_1}{1 + K_2 \cdot P_{H_2O}} \quad (10)$$

$$W_2 = \frac{k_2 \cdot P_{H_2} \cdot \varphi_2}{1 + K_2 \cdot P_{H_2O}} \quad (11)$$

«Одновременно происходит два процесса. Непосредственно синтез метанола из диоксида углерода и связывание воды по механизму равновесия водяного газа. Общее кинетическое уравнение реакции синтеза метанола из диоксида углерода имеет вид 12» [39]:

$$W_1 = \frac{k_1 \cdot P_{H_2} \cdot P_{CO_2} \cdot \varphi_1}{P_{CO_2} + K_2 \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2O} + K_1 \cdot P_{H_2O}} \quad (12)$$

Соответственно, кинетическое уравнение 13 реакции равновесия водяного газа выглядит следующим образом:

$$W_2 = \frac{k_2 \cdot P_{H_2} \cdot P_{CO_2} \cdot \varphi_2}{P_{CO_2} + K_2 \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2O} + K_1 \cdot P_{H_2O}} \quad (13)$$

В оба уравнения введены коэффициенты коррекции φ . Они вычисляются по следующим уравнениям 14-15:

$$\varphi_1 = 1 - \frac{P_{CH_3OH} \cdot P_{H_2O}}{K_{P1} \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2}^3} \quad (14)$$

$$\varphi_2 = 1 - \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{K_{P2} \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2}} \quad (15)$$

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

Уравнения для скоростей образования каждого из веществ, участвующих в реакции (с учетом обеих реакций) будут иметь вид 16-20» [25]:

$$W_{CO_2}: -\frac{k_1 \cdot P_{H_2} \cdot \varphi_1}{1+K_2 \cdot P_{H_2O}} + \frac{k_2 \cdot P_{H_2} \cdot \varphi_2}{1+K_2 \cdot P_{H_2O}} \quad (16)$$

$$W_{H_2}: -\frac{3 \cdot k_1 \cdot P_{H_2} \cdot \varphi_1}{1+K_2 \cdot P_{H_2O}} + \frac{k_2 \cdot P_{H_2} \cdot \varphi_2}{1+K_2 \cdot P_{H_2O}} \quad (17)$$

$$W_{CO}: -\frac{k_2 \cdot P_{H_2} \cdot \varphi_2}{1+K_2 \cdot P_{H_2O}} \quad (18)$$

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

$$W_{CH_3OH}: \frac{k_1 \cdot P_{H_2} \cdot \varphi_1}{1+K_2 \cdot P_{H_2O}} \quad (20)$$

Для дальнейших расчетов составим матрицу уравнений 21 и будем рассчитывать концентрации веществ, выходящих из реактора при помощи MathCAD:

$$D(t, C) = \begin{bmatrix} -\frac{k_1 \cdot P_{H_2} \cdot \varphi_1}{1+K_2 \cdot P_{H_2O}} + \frac{k_2 \cdot P_{H_2} \cdot \varphi_2}{1+K_2 \cdot P_{H_2O}} \\ -\frac{3 \cdot k_1 \cdot P_{H_2} \cdot \varphi_1}{1+K_2 \cdot P_{H_2O}} + \frac{k_2 \cdot P_{H_2} \cdot \varphi_2}{1+K_2 \cdot P_{H_2O}} \\ -\frac{k_2 \cdot P_{H_2} \cdot \varphi_2}{1+K_2 \cdot P_{H_2O}} \\ -\frac{k_2 \cdot P_{H_2} \cdot \varphi_2}{1+K_2 \cdot P_{H_2O}} + \frac{k_1 \cdot P_{H_2} \cdot \varphi_1}{1+K_2 \cdot P_{H_2O}} \\ \frac{k_1 \cdot P_{H_2} \cdot \varphi_1}{1+K_2 \cdot P_{H_2O}} \end{bmatrix} \quad (21)$$

«Константы скоростей реакций взяты из работы [6].

Были проведены расчеты состава смесей на выходе из реактора с использованием модели. По расчетной схеме, приведенной на рисунке 3. Для сравнения использованы данные по составу газового потока, выходящего из реактора [38]. Данные приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Проверка адекватности расчетной модели процесса синтеза метанола

| Наименование вещества | Эксперимент | Модель |
|-----------------------|-------------|--------|
| | %об. | % об. |
| H ₂ | 61,2 | 60,8 |
| CO | 0,33 | 0,31 |
| CO ₂ | 1,48 | 1,25 |
| CH ₃ OH | 6,15 | 5,91 |
| H ₂ O | 2,05 | 1,83 |
| N ₂ | 2,49 | 2,59 |
| CH ₄ | 26,21 | 27,22 |
| Ar | 0,09 | 0,09 |

Анализ газовой смеси между катализаторными полками провести невозможно в условиях действующего производства. Поэтому распределение вклада каждой полки в общую производительность по метанолу оценивалась по температурам газа, выходящего с полки. Температуру газа на выходе из полки можно оценить по образовавшемуся на ней метанолу, вычисленному по предлагаемой модели, используя формулу (22):

$$T = \frac{\Delta G_{\text{метанола}} Q_{\text{реакции}}}{G_{\text{смеси}} C_{\text{см}}} \quad (22)$$

По распределению температур в действующем реакторе, с использованием модели было вычислено распределение производительности по полкам реактора. Данные приведены в таблице 3» [23].

Таблица 3 – Распределение производительности по полкам колонны синтеза

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

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

«Состав газа, поступающего со стадии риформинга на первую ступень сжатия компрессор принят по данным технологического регламента. Он представлен в таблице 4.

Таблица 4 - Состав газа, поступающего с отделения риформинга

| Наименование вещества | % мол | Расход, кмоль/ч | % масс | Расход, кг/ч |
|-----------------------|-------|-----------------|--------|--------------|
| H ₂ | 69,1 | 4647,4 | 12,46 | 9294,8 |
| CO | 17,81 | 1201,43 | 45,13 | 33640,4 |
| CO ₂ | 9,15 | 615,35 | 36,32 | 27075,4 |
| H ₂ O | 0,37 | 24,12 | 0,6 | 434,16 |
| N ₂ | 0,29 | 20,23 | 0,8 | 566,44 |
| CH ₄ | 3,27 | 219,1 | 4,66 | 3505,6 |
| Ar | 0,01 | 0,79 | 0,03 | 30,02 |
| Итого | 100 | 6728,42 | 100 | 74546,82 |

Далее газ подвергается сжатию в двухступенчатом компрессорном агрегате с 3 МПа до 10 МПа и смешивается рециркуляционным потоком контура синтеза в приблизительном мольном соотношении 1:4 и направляется в реактор [40]. Состав смешанного потока приведен в таблице 5.

Таблица 5 – Состав газа, поступающего в реактор» [22]

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

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

Таблица 6 – Состав газа, покидающего реактор

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

Таблица 7 – Показатели эффективности работы реактора синтеза метанола

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

Материальный баланс реактора приведен в таблице 8»[9].

Таблица 8 – Материальный баланс четырехполочного адиабатического реактора синтеза метанола

| Наименование вещества | Расход на входе, кг/ч | Расход на выходе, кг/ч |
|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| H ₂ | 46165,06 | 37804,62 |
| CO | 36916,04 | 3076,36 |
| CO ₂ | 46170,08 | 20734,12 |
| CH ₃ OH | 3561,6 | 60789,76 |
| H ₂ O | 609,48 | 11156,76 |
| N ₂ | 21655,48 | 21595,28 |
| CH ₄ | 129594,4 | 129595,52 |
| Ar | 1034,36 | 1071,98 |
| Итого | 285706,5 | 285824,4 |

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

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

значительным из-за адиабатического режима работы полков. Тепло реакции распределяется между компонентами смеси и не дает температуре катализатора превысить критическое значение 300°C. Для поддержания стабильной концентрации инертных часть рециркуляционного потока отправляется на сжигание. Сжигание происходит частично в печи отделения риформинга, частично на факеле. Общий расход сжигаемого газа составляет 6892 кг/ч, на факел из этого количества поступает 10%». [5].

3.2 Энергетический баланс реактора синтеза

«Рассчитаем тепловой баланс четырехполочного реактора синтеза метанола.

Обобщенный тепловой баланс реактора можно представить в виде уравнения 41:

$$Q_{ф.с} + Q_{реакции} = Q_{ф.п} + Q_T + Q_{пот} \quad (23)$$

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

$Q_{реакции}$ - тепло реакции синтеза метанола

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

Q_T - тепло отданное теплоносителям

$Q_{пот}$ - тепловые потери

Данные по теплоемкостям основных компонентов представлены в таблице 9» [37]

Таблица 9 – Удельные теплоемкости компонентов газовой смеси в реакторе синтеза метанола при температурах в отдельных зонах реактора

| Наименование вещества | Теплоемкость, КДж/(кг·К) | | | |
|-----------------------|--------------------------|-------|-------|-------|
| | 220°C | 240°C | 260°C | 280°C |
| H ₂ | 14,59 | 14,62 | 14,65 | 14,68 |
| CO | 1,059 | 1,066 | 1,072 | 1,078 |
| CO ₂ | 0,993 | 1,014 | 1,035 | 1,056 |
| CH ₃ OH | 2,010 | 2,080 | 2,160 | 2,240 |
| H ₂ O | 3,223 | 3,656 | 4,221 | 4,996 |
| N ₂ | 1,056 | 1,06 | 1,065 | 1,069 |
| CH ₄ | 2,888 | 2,95 | 3,012 | 3,074 |
| Ar | 0,623 | 0,639 | 0,655 | 0,673 |

Теплоемкость газовой смеси подчиняется принципу аддитивности и ее можно найти по формуле (23):

$$C_{см} = \sum_{i=1}^n C_{pi} x_i \quad (23)$$

Найдем среднюю теплоемкость смеси на входе в реактор по формуле 23:

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

Найдем среднюю теплоемкость смеси, выходящей из реактора по формуле 23:

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

Физическое тепло газовой смеси находится по формуле 24:

$$Q_{\text{физическое тепло смеси}} = G_{\text{смеси}} \cdot C_{\text{ср}} \cdot T \quad (24)$$

Найдем физическое тепло газового потока, входящего в реактор по формуле (24):

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

Найдем физическое тепло газового потока, выходящего из реактора по формуле (24):

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

Найдем тепло реакции синтеза метанола исходя из общей производительности реактора по метанолу по формуле (25):

$$Q_{\text{реакции}} = G_{\text{обр.метанола}} \cdot q_{\text{реакции}} \quad (25)$$

Подставим значения в формулу (25):

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

Примем тепло потерь 3% по формуле (26):

$$Q_{\text{пот}} = 0,03(Q_{\text{ф.с.}} + Q_{\text{реакции}}) \quad (26)$$

Подставим значения в формулу (26):

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

Тогда тепло, отданное теплоносителям можно найти по формуле (27):

$$Q_{\text{т}} = Q_{\text{ф.с.}} + Q_{\text{реакции}} - Q_{\text{ф.п.}} - Q_{\text{пот}} \quad (27)$$

Подставим значения в формулу (27):

$$Q_T = 11224896236 + 1685842165 - 11536781952 - 351160986 = \\ = 1022795461 \text{кДж/ч}$$

Сведем вычисленные значения в таблицу 10.

Таблица 10 - Теплового баланса четырехполочного адиабатического реактора синтеза метанола

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

«Для дальнейшего анализа необходимо вычислить тепло реакции которое используется для получения пара, то есть отданное газовым потоком котлам-утилизаторам после первой и второй полки реактора. Так как тепло отданное в теплообменнике после третьей полки идет на нагрев входящего в реактор газового потока [29].

Вычисли тепло отдаваемое газовой смесью в теплообменнике после третьей полки, учитывая, что температура газового потока в нем снижается с 240°C до 220°C, теплоемкость примем равной теплоемкости выходящего из реактора потока найдем по формуле (28)»:

$$Q_{ТЗ} = G_{Г} C_{см.п.} \Delta T \quad (28)$$

Подставим значения в формулу (28):

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

Найдем тепло, пошедшее на парообразование в котлах-утилизаторах по формуле (29):

$$Q_{T1,2} = Q_T - Q_{T3} \quad (29)$$

Подставим значения в формулу (29):

$$Q_{T1,2} = 1022795461 - 204559092 = 818236369 \text{кДж/ч}$$

Расход греющего пара, полученного в результате реализации процесса, найдем по формуле (30):

$$G_{\text{п}} = \frac{Q_{T1,2}}{r_{\text{г.п.}}} \quad (30)$$

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

Подставим значения в формулу (30)

$$G_{\text{п}} = \frac{818236369}{2282} = 366101 \text{кг/ч}$$

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

3.3 Конструктивный расчета адсорбера

«Расчитать адсорбционную установку периодического действия с неподвижным слоем адсорбента для улавливания паров метанола синтеза, работающую по четырехстадийному циклу при следующих условиях: расход смеси - $7370 \text{ м}^3/\text{ч}$; температура паровоздушной смеси — $20 \text{ }^\circ\text{C}$; атмосферное давление — $0,1013 \cdot 10^6 \cdot \text{Па}$; начальная концентрация метанола в газовой смеси $C_{\text{н}} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$; проскоковая концентрация составляет 5 % от

начальной; тип аппарата — вертикальный адсорбер; адсорбент — активный уголь.

Принимаем число адсорберов в установке, равное двум. В одном из аппаратов проходит стадия адсорбции, в то время как в другом протекают стадии регенерации активного угля. Ввиду того, что целью проектируемой установки является рекуперация растворителя, в качестве адсорбента принимаем рекуперационный уголь AP-3 с эквивалентным диаметром гранулы 2 мм.

Для активного угля AP-3, обладающего бипористой структурой, по теории объемного заполнения пор равновесная концентрация в твердом теле описывается уравнением Дубинина:

$$X = \frac{W_{01}}{v} \exp \left[\frac{-B_1 T^2}{\beta^2} \left(\lg \frac{P_s}{p} \right)^2 \right] + \frac{W_{02}}{v} \exp \left[\frac{-B_2 T^2}{\beta^2} \left(\lg \frac{P_s}{p} \right)^2 \right] \quad (31)$$

где X — равновесная концентрация в твердой фазе, моль/г;

W_{01}, B_1, W_{02}, B_2 — константы, характеризующие адсорбент;

$$W_{01} = 0,19 \text{ см}^3/\text{г};$$

$$B_1 = 0,74 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-2};$$

$$W_{02} = 1,8 \cdot 10^{-1} \text{ см}^3/\text{г};$$

$$B_2 = 3,42 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-2};$$

β — коэффициент аффинности, $\beta = 0,4$;

v — мольный объем поглощаемого компонента, $\text{см}^3/\text{моль}$;

$P_s = 12800 \text{ Па}$ — давление насыщенного пара метанола;

P — парциальное давление паров ментола в газовой смеси» [2].

Например, при $P = 0,1$ равновесная концентрация метанола в АУ равна:

$$\begin{aligned}
X &= \frac{0,19}{40,46} \exp \left[\frac{-0,74 \cdot 10^{-6} \cdot 293^5}{(0,4)^2} \left(\lg \frac{96}{0,1} \right)^2 \right] \\
&\quad + \frac{0,18}{40,46} \exp \left[\frac{-3,42 \cdot 10^{-6} \cdot 293^2}{(0,4)^2} \left(\lg \frac{96}{0,1} \right)^2 \right] \\
&= 0,1376 \cdot 10^{-3} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Г}}, \text{ или } 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ кг/кг}
\end{aligned}$$

«Вычисленные по уравнению равновесные концентрации метанола в активном угле (АУ) представлены ниже таблице 11:

Таблица 11– Равновесные концентрации метанола

| Парциальное давление паров метанола Р Па (мм рт. ст.) | Концентрация метанола в газе С · 10* кг/м ² | Равновесная концентрация метанола в АУ X \ 0\ кг/кг | Парциальное давление паров метанола Р, Па (мм рт. ст.) | Концентрация метанола в газе С · 103 кг/м ³ | Равновесная концентрация метанола в ЛУ ДМО ² . кг/кг |
|---|--|---|--|--|---|
| 13,33 (0,1) | 0,175 | 0,44 | 666,67 (5,0) | 8,76 | 8,51 |
| 20,66 (0,2) | 0,351 | 0,89 | 1333,33 (10) | 17,53 | 12,64 |
| 66,67 (0,5) | 0,876 | 1,99 | 2666,67 (20) | 35,10 | 18,59 |
| 133,33 (1,0) | 1,75 | 3,17 | 3999,99 (30) | 52,60 | 22,53 |
| 266,67 (2,0) | 3,51 | 5,0 | 6666,66 (50) | 87,7 | 26,85 |

Исходная концентрация метанола в газовой смеси соответствует части изотермы, близкой к линейной.

Согласно рекомендации [5] начальный участок изотермы может рассматриваться как линейный при условии $(C/C_s)(C/C_s)_6 < 0,17$ (по бензолу).

Отношение P/P_s для бензола, соответствующее исходной концентрации метанола в смеси ($C_H = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$) может быть найдено по уравнению потенциальной теории адсорбции:

$$(C/C_s)_6 = (P/P_s)_6 = 10^{\frac{-(\lg 0,168 - \lg 1,8 \cdot 10^{-5})}{0,4}} = 1,2 \cdot 10^{-5} < 0,17 \quad (32)$$

где $(C/C_s)_6$ – отношение парциального давления к давлению насыщенного пара для бензола.

Полученный результат показывает, что форма изотермы на рассматриваемом участке может быть принята линейной.

Допустимую фиктивную скорость газа можно рассчитать по формуле, полученной на основе технико-экономического анализа работы адсорберов» [8]:

$$\omega = \sqrt{0,0167 \rho_{\text{час}} d_{\text{э}} g / \rho_{\text{г}}} \quad (33)$$

где $d_{\text{э}} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}$;

$\rho_{\text{час}} = 550 \text{ кг/м}^3$ (для активного угля AP-3); плотность воздуха где при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ $\rho_{\text{г}} = 1,2 \text{ кг/м}^3$.

«Допустимая скорость газа в адсорбере:

$$\omega = \sqrt{0,0167 \cdot 550 \cdot 2,0 \cdot 10^{-3} \cdot 9,81 / 1,2} = 0,388 \text{ м/с} \quad (34)$$

Рабочую скорость газа в адсорбере примем на 25 % ниже допустимой:
 $\omega = 0,75 \cdot 0,388 = 0,29 \text{ м/с}$.

Диаметр аппарата:

$$D = \sqrt{4V(\pi\omega)} \quad (35)$$

Подставим данные в формулу (35)

$$D = \sqrt{4 \cdot 7370 / (3,14 \cdot 0,29 \cdot 3600)} = 3,0 \text{ м}$$

Принимаем вертикальный адсорбер типа ВТР (диаметр вертикального адсорбера не превышает 3 м).

Высоту слоя активного угля в аппарате для обеспечения достаточного времени работы адсорбера примем равной 2,5 м. Общую высоту цилиндрической части принимаем равной 5 м. Дополнительная высота (под крышкой и над днищем) необходима для размещения распределительного устройства для газа, штуцеров и датчиков контрольно-измерительных приборов.

Находим коэффициент диффузии в газовой фазе в системе метанол – воздух.

При $t = 0^\circ\text{C}$ и $P=98.1$ кПа коэффициент диффузии равен $0,133 \text{ см}^2/\text{с}$. Коэффициент диффузии в условиях адсорбера»[4]

$$D_y = D_{y0} \frac{P_0}{P} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \quad (36)$$

Подставим данные в формулу (36)

$$D_y = 0,133 \cdot 10^{-4} \frac{9,81 \cdot 10^4}{10,13 \cdot 10^4} \left(\frac{293}{273} \right)^{\frac{3}{2}} = 0,143 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}.$$

«Вязкость газовой фазы (воздуха) $\mu_y = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}$

Коэффициент массоотдачи в газовой фазе находим по уравнению:

$$Nu' = 0.35 Re^{0,641} (Pr')^{0,333} / \varepsilon \quad (37)$$

где ε – порозность слоя ($\varepsilon = 0,375$).

$$Re = \omega d_{\text{э}} \rho_y / \mu_y \quad (38)$$

Подставим данные в формулу (38)

$$Re = 0,29 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 1,2 / (1,8 \cdot 10^{-5}) = 38,67$$

$$Pr' = \mu_y / (\rho_y D_y) \quad (39)$$

Подставим данные в формулу (39)

$$Pr' = 1,8 \cdot 10^{-5} / (1,2 \cdot 0,143 \cdot 10^{-4}) = 1,049$$

Подставив в выражение значения Re и Pr' , получим:

$$Nu' = 0,355 \cdot 38,67^{0,641} \cdot 1,049^{0,333} / 0,375 = 10,01$$

Тогда коэффициент внешней массоотдачи равен:

$$\beta_y = 10,01 D_y / d_э \quad (40)$$

Подставим данные в формулу (40)

$$\beta_y = 10,01 \cdot 0,143 \cdot \frac{10^{-4}}{2 \cdot 10^{-3}} = 0,072 \text{ м/с}$$

Коэффициент эффективной диффузии метанола в адсорбенте находим по зависимости $D_э = f(x)$, для случая адсорбции метанола на активном угле, приближающимся по внутренней структуре к АУ марки АР-3 в интервале концентрации $X = 0 - 3,3 \cdot 10^{-2}$ кг/кг» [8].

$$D_э = 3,00 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с} \quad (41)$$

Коэффициент массоотдачи в адсорбенте (коэффициент внутренней массоотдачи) находим по уравнению:

$$\beta_x = \frac{10D_э}{d_э(1-\varepsilon)} \frac{\rho_{нас}X \cdot (C_H)}{C_H} \quad (42)$$

Тогда

$$\beta_x = \frac{10 \cdot 3,0 \cdot 10^{-10} \cdot 550 \cdot 3,3 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-3}(1 - 0,375)1,8 \cdot 10^{-3}} = 0,0242 \text{ м/с}$$

Коэффициент массопередачи

$$K_y = 1 / \left(\frac{1}{\beta_y} + \frac{1}{\beta_x} \right) \quad (43)$$

Подставим данные в формулу (43)

$$K_y = \frac{1}{\frac{1}{0,072} + \frac{1}{0,0242}} = 0,018 \text{ м/с}$$

«Снижение движущей силы массопереноса в результате отклонения движения газа от режима идеального вытеснения учтем введением дополнительного диффузионного сопротивления продольного перемешивания. Коэффициент, учитывающий продольное перемешивание, определяем по уравнению» [12]:

$$\beta_{\text{прод}} = 0,0567 \frac{\omega}{1-\varepsilon} \left(\frac{p_y \omega d_3}{\mu_y} \right) \quad (44)$$

$$\beta_{\text{прод}} = 0,0567 \frac{0,29}{1 - 0,375} \left(\frac{1,2 \cdot 0,29 \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{1,8 \cdot 10^{-5}} \right)^{0,22} = 0,059 \text{ м/с}$$

Коэффициент массопередачи с учетом продольного перемешивания:

$$K'_y = \left(\frac{1}{K_y} + \frac{1}{\beta_{\text{прод}}} \right)^{-1} \quad (45)$$

Подставим данные в формулу (45)

$$K'_y = \left(\frac{1}{0,018} + \frac{1}{0,059} \right)^{-1} = 0,0138 \text{ м/с}$$

Удельная поверхность адсорбента

$$a = \frac{6(1-\varepsilon)}{d_3} \quad (46)$$

Подставим данные в формулу (46)

$$a = \frac{6(1 - 0,375)}{2 \cdot 10^{-3}} = 1875 \text{ м}^2/\text{м}^3$$

Объемный коэффициент массопередачи

$$K_{yv} = K'_y a \quad (47)$$

Подставим данные в формулу (47)

$$K_{yv} = 0,0138 \cdot 1875 = 25,87 \text{ с}^{-1}$$

«Продолжительность адсорбции метанола определяется по выходной кривой, построение которой производится по уравнению Томаса для безразмерной концентрации в потоке»[9]:

$$C/C_H = J(n_{oy}, n_{oy} T) \quad (48)$$

где $n_{oy} = K'_y a z / \omega$ – общее число единиц переноса для слоя высотой z ;

$T = \omega C_H (\tau - z\varepsilon/\omega) / [p_{\text{нас}} X \cdot (C_H) z]$ – безразмерное время.

Выразим τ через безразмерное время T :

$$\tau = \frac{z [T \rho_{\text{нас}} X \cdot (C_H) + C_H \varepsilon]}{\omega C_H} \quad (49)$$

Подставим данные в формулу (49)

$$\tau = \frac{0,7 (550 \cdot 3,3 \cdot 10^{-2} T + 1,8 \cdot 10^{-3} \cdot 0,375)}{2,9 \cdot 1,8 \cdot 10^{-3}} = 24339T + 0,905$$

Число единиц переноса:

$$n_{oy} = K'_{yv} z / \omega \quad (50)$$

Подставим данные в формулу (50)

$$n_{oy} = 25,87 \cdot \frac{0,7}{0,29} = 62,24$$

«Результаты расчета выходной кривой адсорбции приведены ниже в таблице 12:

Таблица 12 - Результаты расчета выходной кривой адсорбции

| T | τ | C/C_H | T | τ | C/C_H |
|-----|---------|---------|-----|---------|---------|
| 0,4 | 9736,5 | 0,0000 | 1,1 | 26773,8 | 0,7219 |
| 0,5 | 12170,4 | 0,00071 | 1,2 | 29209,7 | 0,8658 |
| 0,6 | 14604,3 | 0,00715 | 1,3 | 31641,6 | 0,9455 |
| 0,7 | 17038,2 | 0,03860 | 1,4 | 34075,5 | 0,9811 |
| 0,8 | 19472,1 | 0,1296 | 1,5 | 36509,4 | 0,9943 |
| 0,9 | 21906,0 | 0,2993 | 1,6 | 38943,3 | 0,9983 |
| 1,0 | 24339,9 | 0,5179 | | | |

Время достижения концентрации метанола в газе, выходящем из адсорбера (она составляет 5 % от начальной, т. е. $C/C_H = 0,5$), равно длительности стадии адсорбции. В соответствии с выходной кривой продолжительность стадии адсорбции θ составляет $1,73 \cdot 10^4$ с.

Построение профиля концентраций ведется по уравнению Томаса записанному для безразмерной концентрации в адсорбенте:

$$\frac{X}{X \cdot (C_H)} = 1 - J(n_{oy}T, n_{oy}) \quad (51)$$

Выразим расстояние z от точки ввода смеси до точки с концентрацией X в виде функции от безразмерного времени» [14]:

$$z = \frac{\theta \omega C_H}{T \rho_{\text{нас}} X \cdot (C_H) + C_H \varepsilon} \quad (52)$$

Подставим данные в формулу (52)

$$z = \frac{1,73 \cdot 10^{-4} \cdot 0,29 \cdot 1,8 \cdot 10^{-3}}{550 \cdot 3,3 \cdot 10^{-2} T + 1,8 \cdot 10^{-3} \cdot 0,375} = \frac{1}{2,01T + 0,748 \cdot 10^{-5}}$$

«Расчет профиля концентраций метанола в слое угля представлен ниже в таблице 13:

Таблица 13– Расчет профиля концентраций метанола в слое угля

| 1/T | T | z, м | $n_{o,y}T$ | $J(n_{o,y}T, n_{o,y})$ | $\frac{X}{X \cdot (C_H)}$ |
|-----|--------|-------|------------|------------------------|---------------------------|
| 0,4 | 2,5 | 0,199 | 44,38 | 0,0012 | 0,9988 |
| 0,5 | 2,0 | 0,249 | 44,38 | 0,0039 | 0,9961 |
| 0,6 | 1,667 | 0,299 | 44,38 | 0,0204 | 0,9496 |
| 0,7 | 1,429 | 0,348 | 44,38 | 0,0704 | 0,9296 |
| 0,8 | 1,25 | 0,398 | 44,18 | 0,1749 | 0,8251 |
| 0,9 | 1,111 | 0,448 | 44,38 | 0,3344 | 0,6656 |
| 1,0 | 1,0 | 0,498 | 44,38 | 0,5213 | 0,4787 |
| 1,1 | 0,9091 | 0,547 | 44,38 | 0,6954 | 0,3046 |
| 1,2 | 0,8333 | 0,597 | 44,38 | 0,8283 | 0,1717 |
| 1,3 | 0,7692 | 0,647 | 44,38 | 0,9139 | 0,0861 |
| 1,4 | 0,7143 | 0,697 | 44,38 | 0,9662 | 0,0338 |
| 1,5 | 0,6666 | 0,746 | 44,38 | 0,9841 | 0,0159 |
| 1,6 | 0,625 | 0,796 | 44,38 | 0,9946 | 0,0054 |

Материальный баланс по метанолу стадии адсорбции выражается уравнением:

$$\omega C_H \theta S = \rho_{\text{нас}} S \int_0^H (X_{\tau=0} - X_H) dz + \omega S \int_0^\theta C_{z=H} d\tau + \varepsilon S \int_0^H (C_{\tau=0} - C_{1=0}) dz \quad (53)$$

Записывая уравнение материального баланса для концентраций в безразмерной форме, а также учитывая, что $X_H = 0$ и $C_{\tau=0} = 0$, получим:

$$\omega C_H \theta S = \rho_{\text{нас}} S \int_0^H X/X^*(C_H) dz + \omega S(C_H) \int_0^\theta C/C_H d\tau + \varepsilon S(C_H) \int_0^H [(C/C_H)_{\tau=0}] dz \quad (54)$$

Значение интегралов уравнения материального баланса определяют графическим интегрированием выходной кривой и профиля концентрации в адсорбенте»[4]:

$$\int_0^\theta \frac{C}{C_H} d\tau = 74,2 \text{ с.}$$

$$\int_0^H X/X^*(C_H) dz = 0,495 \text{ м.}$$

Количество метанола, поступающего в адсорбер

$$V_\tau C_H = 7370 \cdot 1,73 \cdot 10^4 \cdot 1,8 \cdot 10^{-3} / 3600 = 63,75 \text{ кг.}$$

Количество метанола, поглощенного углем (адсорбата).

$$\rho_{\text{нас}} S X^*(C_H) \int_0^{0.7} X/X^*(C_H) dz = 550 \cdot 0,785 \cdot 3^2 \cdot 3,3 \cdot 10^{-2} = 64,47 \text{ кг.}$$

Количество метанола, уходящего из аппарата с газовой фазой,

$$V C_H \int_0^{1,73 \cdot 10^4} \left(\frac{C}{C_H} \right) d\tau = 7370 \cdot 1,8 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{74,2}{3600} = 0,273 \text{ кг.}$$

«Ввиду малого количества адсорбтива, остающегося в аппарате в газовой фазе, для расчета массы метанола, оставшейся в свободном объеме адсорбера, примем концентрацию метанола, равную начальной.

Количество метанола, остающегося в газовой фазе адсорбера:

$$\varepsilon V_{\text{ап}} C_H = 0,375 \cdot 0,0785 \cdot 3^2 \cdot 0,7 \cdot 1,8 \cdot 10^{-3} = 0,0033 \text{ кг.}$$

Проверим сходимость материального баланса:
 $63,75 = 63,47 + 0,273 + 0,0033$

Ввиду того, что по заданию установка включает два адсорбера, суммарная продолжительность вспомогательных операций (десорбция, сушка, охлаждение) должна быть равна продолжительности адсорбции, т. е. 4,8 ч.

Десорбция водяным паром – сложный тепломассообменный процесс, протекающий при переменных температуре и расходе паровой фазы. Надежных методик расчета продолжительности десорбции для этого случая не разработано. Продолжительность десорбции в рекуперационных

установках ориентировочно составляет 0,5— 1,0 ч при условии - использования острого пара давлением 0,1—0,4 МПа [7].

При десорбции веществ с - небольшой молекулярной массой давление ближе к минимальному значению указанного интервала. С учетом сказанного принимаем продолжительность десорбции ч, давление водяного пара 0,2 МПа. Тогда продолжительность стадий сушки и охлаждения равна 3,8 ч, причем периоды сушки и охлаждения могут быть приняты равными. В связи с этим условия сушки и охлаждения должны быть выбраны исходя из указанного времени» [9].

Вывод по разделу: Для реализации процесса адсорбции с целью извлечения из продувочного газа цикла синтеза метанола необходимо два параллельных адсорбера с диаметром 3м и высотой 5м.

Заключение

Процесс синтеза метанола из оксидов углерода и водорода является ключевым для химической промышленности, поскольку метанол широко используется в различных сферах, начиная от производства пластмасс и фармацевтики до использования в качестве топлива. Важно разрабатывать методы улучшения процесса его производства с целью повышения эффективности и экономической выгоды.

Эффективное применение адсорбции в процессе производства метанола в рециркуляционной системе демонстрирует возможность повышения производительности реактора. Путем снижения количества метанола в рециркулирующем газе за счет его извлечения с помощью адсорберов, равновесие реакции сдвигается в сторону синтеза метанола, что в свою очередь способствует увеличению выхода продукта.

Внедрение предложенной концепции с применением адсорбции для дополнительного извлечения метанола в процессе синтеза метанола позволяет не только повысить производительность реактора, но и улучшить общую эффективность процесса. В процессе используются эффективные адсорбенты обладающие высокой поглощающей способностью и внутренней поверхностью. Каскад адсорберов диаметром 3м и высотой 5м позволяет дополнительно получить 1232 кг/ч метанола.

Этот подход предоставляет перспективы для дальнейших исследований и оптимизации, включая анализ экономической эффективности и практическую реализацию в промышленных условиях.

Таким образом, результаты работы представляют собой важный вклад в область производства метанола, подчеркивая значимость применения адсорбции для оптимизации процессов синтеза в рециркуляционной схеме с использованием многополочного адиабатического реактора. Это позволяет рассматривать данную методику как перспективное направление для улучшения производства метанола в промышленных масштабах.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Арутюнов В.С. Окислительная конверсия метана. В.С. Арутюнов, О.В. Крылов; Успехи химии. 2005. - Т. 74. - № 12. - С. 1111-1137.
2. Бардина И.А. Адсорбционные свойства γ - Al_2O_3 , измеренные методом газовой хроматографии. И.А. Бардина, и др.; Журнал физической химии. -2007. Т. 81. - № 3. - С. 563-567.
3. Вытнова Л.А., Розовский А.Я. Кинетика и катализ. 1986. -Т. 27. - № 2. - С. 352-357.
4. Грибанова К.Л., Юрьев Е.М., Попок Е.В. Математическое моделирование процесса синтеза метанола. Всероссийский конкурс научно-исследовательских работ бакалавров в области химии: сборник тезисов докладов. - Уфа, 7-9 ноября 2010. - Уфа: БашГУ, 2010. - с. 26.
5. Гармашев Ю.М. Участие элементов поверхности α - Al_2O_3 в хемосорбции и превращении (CH_3). Ю.М. Гармашев, Л.И. Владыко, А.И. Трохимец; Кинетика и катализ. 1986. - Т. 27. - №-6. - С. 1359-1365.
6. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. А.А. Давыдов. Новосибирск : Наука, 1984. - 246 с.
7. Долгов Б.Н. Катализ в органической химии. Б.Н. Долгов. Л. : Госхимиздат, 1959. — С. 44.
8. Караваев М. М. Технология синтетического метанола. М. М. Караваев, В. Е. Леонов, Е. Г. Попов, Е. Т. Шепелёв. –М.: Химия, 1984. – С. 187–189.
9. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. О.В. Крылов. М. : ИКЦ «Академкнига», 2004. — С. 616.
10. Калечица И.В. Химические вещества из угля : пер. с нем. под ред. И.В. Калечица. М.: Химия, 1980. - 616 с.
11. Караханов Э.А. Синтез-газ как альтернатива нефти. I. Процесс Фишера-Тропша и оксо-синтез. Э.А. Караханов; Соросовский образовательный журнал. 1997. - № 3. - С. 69-74.

12. Караваев М.М. Технология синтетического метанола / М.М. Караваев и др. – М.: Химия; 1984. 239 с.
13. Каталитические синтезы на основе СО и Н₂ и на основе метанола : обзорная информация. М.: НИИТЭХИМ, 1981.
14. Коробочкин В.В., Кравцов А.В., Попок Е.В. Повышение эффективности установок синтеза метанола с использованием метода математического моделирования; Фундаментальные исследования. - 2012. - № 9 (1). - С. 151-156.
15. Кравцов А.В., Попок Е.В., Юрьев Е.М. Математическое моделирование процесса синтеза метанола с помощью квантово-химических методов расчета ; Известия Томского политехнического университета. - 2012. - Т. 320. -№ 3. - С. 73-78.
16. Кравцов А.В., Попок Е.В., Юрьев Е.М. Изучение механизма превращения СО на Zn-Cu-Al-катализаторе с помощью квантово-химических методов расчетов. Известия Томского государственного университета. - 2011.-Т. 318.-№ 3.-С. 69-72.
17. Коробочкин В.В., Кравцов А.В., Попок Е.В. Анализ эффектов увеличения производительности установок синтеза метанола с применением метода математического моделирования // Промышленная химия и катализ. - М.: РХТУ им. Менделеева.-2012.-Выпуск 185.-С. 108-114.
18. Махлай В.Н., Афанасьев С.В., Макаров А.В., Семенова В.А. Патент на полезную модель Реактор синтеза метанола №2004129829/22, 12.10.2004.
19. Носкова . А.С. Промышленный катализ в лекциях. под ред. А.С. Носкова. — М. : Калвис, 2009. № 8. - С. 5 Г.
20. Нефедов Б.К. Синтезы органических соединений' на основе, оксидов углерода / Б.К. Нефедов. М.: Наука, 1978. — 223 с.
21. Ола Дж. Метанол и энергетика будущего. Когда закончатся нефть и газ : пер. с англ. Дж. Ола, А. Гепперт, С. Пракаш. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 416 с.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

35. Розовский А.Я. Механизм и кинетика реакций одноуглеродных молекул на Cu-содержащих катализаторах. А.Я. Розовский; Кинетика и катализ.-2003.-Т. 44.-№ 3.-С. 391-411.
36. Свойства поверхностных соединений в превращении метанола на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по данным ИК-спектроскопии *in situ*. В.А. Матышак и др.; Кинетика и катализ. 2009. - Т. 50. -№ 1. - С. 120-131.
37. Синтез диметилового эфира из синтез-газа, полученного из природного газа. Т. Шикада и др.; Кинетика и катализ. — 1999. — Т. 40. -№ 3. С. 440-446.
38. Сеницына О.А. Кинетика дегидратации метанола до диметилового эфира на СВК цеолите. Сеницына, В.Н. Чумакова, Н.Ф. Московская.; Кинетика и катализ. 1986.- Т. 27. - № 5; - С. .1160-1165.
39. Тимофеев В.С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза / В.С. Тимофеев, Л.А. Серафимов. — М.: Высш. шк., 2003. 536 с.
40. Чариков Ю.В., Щукин В.П., Чариков А.В. Термодинамические основы совершенствования технологии синтеза метанола. Сборник трудов IV Международного экологического конгресса ELPIT-2013. Изд-во ТГУ, 2013. – Т.6.-334 с.
41. Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа. Р.А. Шелдон ; пер. с англ. под ред. С.М. Локтева. М.: Химия, 1987. -С. 248.
42. Ян Ю.Б. Синтезы на основе оксидов углерода. Ю.Б. Ян, Б.К. Нефедов. М. : Химия, 1987. - 264 с.
43. Cucek, L., Lam, H.L., Klemeš, J.J., Varbanov, P.S., Kravanja, Z., 2010. Synthesis of regional networks for the supply of energy and bioproducts. Clean Technologies and Environmental Policy 12, 635-645.
44. Chen, L., Jiang, Q.Z., Song, Z.Z., Posarac, D., 2011. Optimization of Methanol Yield from a Lurgi Reactor. Chemical Engineering & Technology 34, 817-822.

45. Lommerts, B.J., Graaf, G.H., Beenackers, A., 2000. Mathematical modeling of internal mass transport limitations in methanol synthesis. *Chemical Engineering Science* 55, 5589-5598.
46. Lu W.-Z. Simulation and experiment study of dimethyl ether synthesis from syngas in a fluidized-bed reactor / W.-Z Lu, L.-H. Teng, W.-D. Xiao // *Chemical Engineering Science*. 2004. - V. 59. - P. 5455-5464.
47. Manenti, F., Cieri, S., Restelli, M., Lima, N.M.N., Zuniga Linan, L., 2011b. Dynamic Simulation of Lurgitype Reactor for Methanol Synthesis. *Chemical Engineering Transactions* 24, 379-384.
48. Manenti, F., Cieri, S., Restelli, M., Lima, N.M.N., Zuniga Linan, L., Bozzano, G., 2012. Online Feasibility and Effectiveness of a Spatio-temporal Nonlinear Model Predictive Control. The Case of Methanol Synthesis Reactor. *Computer Aided Chemical Engineering* 30, 867-871.
49. Proceeding of the 13-th Nordic Symposium on Catalysis, 5-7 October 2008. Guteborg, Sweden, 2008. - C. 137-138.