

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 114 страниц, 27 рисунков, 26 таблицы, 30 источников.

Ключевые слова: синтез метанола, катализаторы, технологическая схема, реактор, кинетическая модель, математическая модель, моделирование.

Объектом исследования является математическая модель процесса синтеза метанола.

Целью данной работы стало исследование режимов работы установки синтеза метанола для повышения выхода целевого продукта.

В процессе работы были рассмотрены существующие кинетические модели синтеза, технологические схемы получения метанола и конструкции реакторов. Проведены моделирующие расчеты для определения влияния состава сырья на выход продуктов синтеза, изменения состава сырья и температуры по полкам катализатора.

В результате исследования определены оптимальные условия и состав сырья для получения максимального выхода целевого продукта.

Область применения: нефтехимическая отрасль промышленности.

Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволило определить, что существующий вариант решения поставленной технической задачи в дипломной работе с позиции финансовой и ресурсной эффективности является приемлемым.

В будущем данный анализ может быть применен на производстве.

## Оглавление

Реферат.....	6
Введение.....	8
1 Литературный обзор.....	11
1.1 Физико-химические основы процесса синтеза метанола.....	11
1.2 Кинетика процесса синтеза метанола .....	13
1.3 Используемые катализаторы синтеза метанола .....	23
1.3.1 Катализаторы компании «Johnson Matthey Catalysts»....	21
1.3.2 Катализаторы фирмы«Haldor Topsoe».....	22
1.3.3 Катализатор для получения метанола из воздуха.....	23
2 Теоретическая часть.....	26
2.1 Режимные параметры процесса синтеза метанола.....	26
2.2 Технологические схемы процесса синтеза метанола.....	27
2.3 Характеристика реакторных устройств синтеза метанола.....	30
2.3.1 Реакторы для синтеза метанола при высоком давлении.....	30
2.3.2 Реакторы для синтеза метанола при низком давлении.....	36
3 Экспериментальная часть.....	41
3.1 Объект исследования. Установка синтеза метанола “М-750” ООО “Сибметахим”.....	43
3.2 Кинетическая модель процесса синтеза метанола .....	45
3.3 Математическое моделирование процесса синтеза метанола...	46

3.4	Деактивации Zn-Cu-Al-катализатора.....	52
3.5	Результаты исследования процесса синтеза метанола на математической модели .....	56
3.5.1.	Исследование зависимости изменения скоростей реакций по длине реактора.....	56
3.5.2.	Исследование влияния скорости движения сырья на выход метанола.....	59
3.5.3	Исследование влияния состава сырья на выход метанола.....	61
3.6	Выводы.....	65
4	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	69
4.1	Предпроектный анализ.....	70
4.2	Оценка готовности проекта к коммерциализации.....	73
4.3	Бюджет научного исследования.....	75
4.4	Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.....	79
5	Социальная ответственность.....	93
5.1	Производственная безопасность.....	94
5.2	Экологическая безопасность.....	104
5.3	Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	106
5.4	Организация и оборудование рабочего места.....	107
	Заключение .....	112
	Список используемой литературы.....	113

## Введение

Метанол является одним из важнейших продуктов органического синтеза. Он находит широкое применение в качестве растворителя, полупродукта при производстве других продуктов (формальдегида, метилметакрилата, метиламина, уксусной кислоты, карбамидных смол и др.) Только на производство формальдегида расходуется 40-50% общего объема производства метанола. Кроме того, в последнее время метанол начали широко использовать в качестве сырья для микробиологического синтеза белка, в качестве источника энергии, а также для синтеза компонента моторных топлив - метилтретбутилового эфира - эффективного антидетонатора.

В настоящее время производство метанола по объему занимает 7-8-е место среди остальных производств органических продуктов

Впервые метанол был получен при сухой перегонке древесины. В 1923 г. в Германии было пущено первое производство по синтезу метанола из СО и Н<sub>2</sub>. Синтез метанола проводили на цинк-хромовом катализаторе при температуре 400 градусов по Цельсию и давлении 10 МПа. Аналогичное производство было пущено в США в 1927 году и в СССР в 1934 году [1].

Длительное время структура потребления метанола была стабильна: 50% расходовалось на производство формальдегида, по 10% - на производство диметилтерефталата и в качестве растворителя, 30% - на синтез других продуктов. Стабильный годовой темп прироста его составлял 7-12%. В последнее время значение метанола резко возросло. Оказалось, что он может помочь в решении многих актуальных проблем энергетики, экологии, обеспечения продуктами питания и т.д., так как является универсальным энергоносителем, компонентом и сырьем для получения моторных топлив, высокооктановых добавок, источником углерода для микробиологического синтеза белков, а синтез самого метанола является рациональным путем утилизации отходов промышленности и жизнедеятельности.

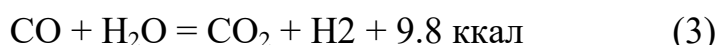
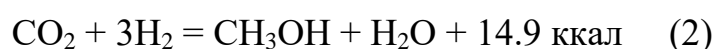
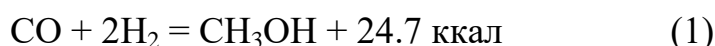
Целью данной работы стало исследование режимов работы установки синтеза метанола для повышения выхода целевого продукта.

Дипломный проект посвящен математическому моделированию процесса синтеза метанола на основании изученных кинетических моделей, исследовании полученных данных и выборе режимов работы установки.

# 1 Литературный обзор

## 1.1 Физико-химические основы процесса синтеза метанола

Процесс синтеза метанола характеризуется следующими основными реакциями:



Синтез метанола проводится при температуре  $(210 - 290)^\circ\text{C}$  и при давлении около  $80 \text{ кгс/см}^2$  [2].

Степень превращения исходных газов в метанол за один проход через слой катализатора незначительна, т.к. обе реакции (1) и (2) равновесны, поэтому целесообразно проводить синтез по замкнутому циклу, т.е. с повторной циркуляцией газов через катализатор и с промежуточным выводом воды и метанола из газов циркуляции после каждого прохода их через слой катализатора. Объемная скорость циркуляции газа ведет к увеличению съема метанола с единицы объема катализатора. Однако при кратности циркуляции более 5 (отношение объема возвратного газа к объему свежего синтез-газа) выход метанола повышается незначительно. При большой кратности циркуляции значительно ухудшается сепарация метанола и воды из циркулирующего газа, что увеличивает унос метанола с газом и возврат его в реактор синтеза.

Вывод метанола из циркулирующего газа по принципу смещения равновесия сдвигает основные реакции вправо, т.е. в сторону получения метанола, поэтому, чем меньше в возвратном газе будет содержаться несконденсированного метанола, тем выше будет производительность катализатора. По этой же причине верхние слои катализатора, куда поступает

свежий циркулирующий газ и где наиболее низкая концентрация метанола, обеспечивают более высокий, чем нижние слои, съём метанола с единицы объема катализатора. В результате эксплуатации реактора постепенно теряется активность верхних слоев катализатора, и больший съём метанола постепенно перемещается в ниже расположенные слои.

Повышение давления процесса синтеза (по принципу смещения равновесия химических реакций) сдвигает основные реакции (1) и (2) вправо, т.е. к образованию метанола. Особенностью применяемого катализатора является то, что его селективность на получение метанола и повышенная активность обеспечивает хороший выход метанола уже при давлении 40 кгс/см<sup>2</sup> но увеличение давления обеспечивает улучшение выхода метанола. Ограничением роста давления является только возможное разрушение гранул катализатора, поэтому максимальное давление 82 кгс/см<sup>2</sup> [2].

Особенностью синтеза является способность применяемого катализатора обеспечивать хороший выход метанола при относительно низких температурах, однако при температуре менее 200<sup>0</sup>С могут образовываться высокомолекулярные углеводороды (парафины).

Реакции синтеза метанола экзотермичны, и повышение температуры более 290<sup>0</sup>С грозит спеканием катализатора в реакторе синтеза. Оптимальными температурами реакции синтеза являются температуры (210 - 290)<sup>0</sup>С [2].

Экзотермичность реакций синтеза вызывает необходимость промежуточного охлаждения зон синтеза. Для этого весь реакционный слой катализатора разбивается на несколько слоев, причем на вход в каждый слой подается холодный циркулирующий газ ("холодный байпас") для поддержания оптимальной температуры в слое катализатора. При применении свежего (наиболее активного) катализатора хороший выход метанола обеспечивается при температуре (210 - 215)<sup>0</sup>С на входе в слой катализатора, а на выходе из него температура может достигать (240 - 250)<sup>0</sup>С. В конце срока службы катализатора, когда его активность много ниже, возникает необходимость повышать температуру на входе в слой катализатора до (240 - 250)<sup>0</sup>С, отчего температура

на выходе из слоя катализатора достигает  $(270 - 290)^{\circ}\text{C}$  [2].

Концентрация основных компонентов реакции в циркулирующем газе немаловажна, т.к. скорость образования  $\text{CH}_3\text{OH}$  растет пропорционально концентрации водорода и окиси углерода. В начале срока службы катализатора возможно применение газа с более низким содержанием  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , чем в конце службы.

По мере расходования  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  в процессе синтеза метанола в систему подается свежий конвертированный газ (или синтез газ), содержащий метан, который инертен к реакциям синтеза метанола. Следовательно, метан может накапливаться в цикле синтеза в процессе рециркуляции газа, что вместе с растущим избытком водорода, азота приведет к замедлению процесса синтеза метанола. Концентрация инертных газов и избыточного водорода в циркулирующем газе регулируется путем постоянной продувки части возвратного газа. Объем продувки определяется двумя факторами: концентрацией инертных в свежем синтез газе и концентрацией газов в циркулирующем газе до поступления в него свежего синтез газа. Повышение величины продувки нужно также для удаления избытка водорода, который снижая парциальное давление  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  в циркулирующем газе, угнетает течение основных реакций (1) и (2).

Скорость продувки выбирается оптимальной с учетом всех этих факторов. При постоянной циркуляции газа через систему синтеза увеличение продувки ведет к тому, что повышается:

- концентрация  $\text{CO}_2$  в цикле;
- съем метанола с единицы объема катализатора;
- концентрация метанола на выходе из реактора;
- доля "холодных" байпасов.

Доля "холодных" байпасов является частью циркуляционного газа, который используется для регулирования температуры в реакторе синтеза послойно по всей высоте катализатора. Общий объем "холодных" байпасов должен быть не более 60% от общего объема циркуляции газа.



Активность катализатора в процессе эксплуатации постепенно снижается, так что он эксплуатируется до тех пор, пока можно будет поддерживать производительность установки на проектном уровне 2500 т/сутки по метанолу - ректификату, после чего установка работает с меньшей выдачей метанола, либо производят замену катализатора [2].

## 1.2 Кинетика процесса синтеза метанола

Основным вопросом при составлении кинетических моделей процесса во второй половине XX века являлась роль  $\text{CO}_2$  в процессе синтеза. Большинство разработанных моделей основаны на том, что образование молекулы метанола происходит из  $\text{CO}$ , а  $\text{CO}_2$  адсорбируется на поверхности катализатора, изменяя структуру активного центра или участвует в синтезе только в реакции паровой конверсии.

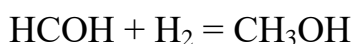
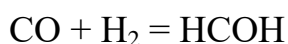
Одной из первых представленных кинетических моделей была модель Клиера (1982 г.) [7], основанная на представлении о двухстадийности синтеза – образование метанола из  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Кроме того, авторы предполагали что активные центры катализатора восстанавливались до неактивного состояния в присутствии  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Уравнение скорости целевой реакции в этой модели имеет следующий вид:

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{A_1 A_2^3 (p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}})^3 A_3 A_5^2 (p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2} - p_{\text{CH}_3\text{OH}} / K_p)}{(1 + A_2 p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}})^3 (1 + A_3 p_{\text{CO}} + A_4 p_{\text{CO}_2} + A_5 p_{\text{H}_2})^3} + A_6 (p_{\text{CO}_2} - p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}} / (p_{\text{H}_2}^3 K_p)), \quad (4)$$

где  $A_i$  – константа скорости,  $\text{с}^{-1}$ ;  $p_i$  – парциальное давление компонента, МПа;  $K_p$  – константа равновесия.

В 1985 г. Сайферт и Луфт [8] представили свою кинетическую модель синтеза метанола, основанную на подходе Ленгмюра-Хиншелвуда, согласно которому  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  адсорбируются на поверхности катализатора не диссоциируя и взаимодействуя между собой образуют молекулу метанола. Согласно этой

модели метанол образуется в 2 стадии: на первом этапе происходит образование формальдегида, на втором этапе происходит взаимодействие адсорбированной молекулы формальдегида с водородом с отщеплением молекулы метанола.



Кинетическое уравнение целевой реакции в этом случае имеет следующий вид:

$$r_{\text{СН}_3\text{ОН}} = \frac{f_{\text{CO}}f_{\text{H}_2}^2 - f_{\text{СН}_3\text{ОН}}/K_p^0}{\left(A_1 + A_2f_{\text{CO}} + A_3f_{\text{H}_2} + A_4f_{\text{СН}_3\text{ОН}} + A_5f_{\text{CO}}f_{\text{H}_2} + A_6f_{\text{CO}_2}\right)^2}, \quad (5)$$

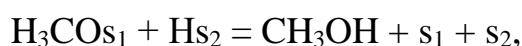
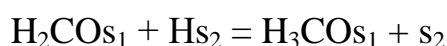
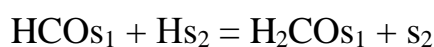
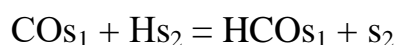
где  $A_i$  – константа скорости,  $\text{с}^{-1}$ ;  $f_i$  – парциальная фугитивность компонента, МПа;  $K_p$  – константа равновесия.

В то же время была разработана модель Вилла [10], которая также была основана на подходе Ленгмюра-Хиншелвуда, но отличалась от ранее созданных моделей тем, что в нее заложено взаимодействие адсорбированной молекулой СО и двух молекул водорода. Уравнение скорости целевой реакции в этой модели имеет следующий вид:

$$r_{\text{СН}_3\text{ОН}} = \frac{f_{\text{CO}}f_{\text{H}_2}^2 - f_{\text{СН}_3\text{ОН}}/K_p^0}{\left(A_1 + A_2f_{\text{CO}} + A_3f_{\text{CO}_2} + A_4f_{\text{H}_2}\right)^3}, \quad (6)$$

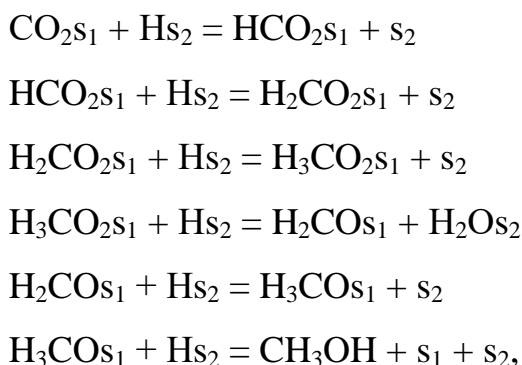
где  $A_i$  – константа скорости,  $\text{с}^{-1}$ ;  $f_i$  – парциальная фугитивность компонента, МПа;  $K_p$  – константа равновесия.

В 1988 г. Грааф и сотрудники представили свою кинетическую модель процесса, которая используется при составлении математических моделей по сей день [10]. В основе разработанной модели лежит представление о том, что метанол образуется одновременно и из СО, и из СО<sub>2</sub>. Реакция образования метанола из СО проходит в 4 стадии с образованием положительно заряженного хемосорбированного комплекса:



где  $s_1$  и  $s_2$  – активные центры катализатора.

Реакция образования метанола из  $CO_2$  происходит в 6 стадий с отщеплением воды на 3 стадии:



где  $s_1$  и  $s_2$  – активные центры катализатора.

Уравнения скоростей реакций в этом случае имеют следующий вид:

$$r_{CH_3OH.CO} = \frac{K'_{A_2} K_{CO} K_{H_2} (f_{CO} f_{H_2} - f_{CH_3OH} / (f_{H_2} K_{P_1}^0))}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2}) (1 + K_{H_2}^{1/2} f_{H_2}^{1/2} + K_{H_2O} f_{H_2O})} \quad (7)$$

$$r_{CH_3OH.CO_2} = \frac{K'_{C_2} K_{CO_2} K_{H_2} (f_{CO_2} f_{H_2} - f_{CH_3OH} f_{H_2O} / (f_{H_2}^2 K_{P_3}^0))}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2}) (1 + K_{H_2}^{1/2} f_{H_2}^{1/2} + K_{H_2O} f_{H_2O})} \quad (8)$$

где  $A_i$  – константа скорости,  $c^{-1}$ ;  $f_i$  – парциальная фугитивность компонента, МПа;  $K_p$  – константа равновесия.

Отечественными учеными также было разработано несколько кинетических моделей синтеза метанола. Первая из них, модель М.М. Караваева, применялась для описания синтеза метанола на цинк-хромовых катализаторах и выведенная из предположения, что синтез идет из  $CO$ , а лимитирующая стадия – адсорбция водорода, имеет следующий вид [11]:

$$r_{CH_3OH} = k \left( \frac{P_{CO}^{0.5} P_{H_2}}{P_{CH_3OH}^{2/3}} - \frac{1}{K_p} \cdot \frac{P_{CH_3OH}^{1/3}}{P_{CO}^{0.5} P_{H_2}} \right) \quad (9)$$

где  $K_i$  – константа скорости,  $c^{-1}$ ;  $p_i$  – парциальное давление компонента, МПа.

Ф.С. Шуб, М.И. Темкин и сотрудники провели кинетические исследования синтеза метанола и описали полученные данные следующим уравнением [12]:

$$r_{CH_3OH} = k \cdot P_{CO_2} P_{H_2}^n \left( 1 - \frac{1}{K_p} \cdot \frac{P_{CH_3OH} P_{H_2O}}{P_{CO_2} P_{H_2}^3} \right) / T \quad (10)$$

$$T = \left(1 + k_1 P_{CO_2} P_{H_2}^{n_1} + k_2 P_{CH_3OH} / P_{H_2}^{n_2} + k_3 P_{H_2O} P_{H_2}\right) \times \left(1 + k_4 P_{H_2}^{n_3} + k_5 P_{H_2O} / P_{H_2}^{n_4}\right) \quad (11)$$

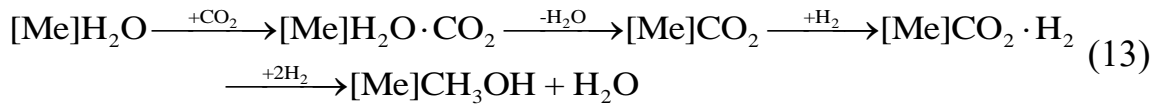
где  $K_i$  – константа скорости,  $c^{-1}$ ;  $p_i$  – парциальное давление компонента, МПа.

В другой работе этих авторов [13] знаменатель  $T$  уравнения имеет вид:

$$T = \left(1 + k_1 P_{CO_2} P_{H_2} + k_2 P_{CH_3OH} / P_{H_2} + k_3 P_{H_2O} P_{H_2}\right) \times \left(1 + k_4 P_{H_2} + k_5 P_{H_2O} / P_{H_2}\right) \quad (12)$$

где  $K_i$  – константа скорости,  $c^{-1}$ ;  $p_i$  – парциальное давление компонента, МПа.

Еще одна модель предложена А.Я. Розовским [14]. В ее основу положены представления, что синтез идет из  $CO_2$ , а  $CO$  вовлекается в синтез по реакции конверсии. Первая стадия синтеза – «ударное» замещение прочно хемосорбированной воды молекулами  $CO_2$ :



где  $[Me]$  – металлический центр на поверхности катализатора.

Предполагалось, что синтез сильно тормозится водой и протекает на каталитических центрах одной природы. Уравнение реакции синтеза имеет вид:

$$r = \frac{k_2 P_{CO_2} P_{H_2} \left(1 - \frac{1}{K_p} \cdot \frac{P_{CH_3OH} P_{H_2O}}{P_{CO_2} P_{H_2}^3}\right)}{P_{CO_2} + b_1 P_{CO_2} P_{H_2O} + b_2 P_{H_2O}} \quad (14)$$

а реакции конверсии:

$$r = \frac{k_{-3} P_{CO_2} P_{H_2} \left(1 - \frac{1}{K_p} \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{CO_2} P_{H_2}^3}\right)}{P_{CO_2} + b_1 P_{CO_2} P_{H_2O} + b_2 P_{H_2O}} \quad (15)$$

где  $K_i$  – константа скорости,  $c^{-1}$ ;  $p_i$  – парциальное давление компонента, МПа.

Практически все представленные виды кинетических уравнений говорят о том, что синтез метанола описывается кинетическими уравнениями первого порядка. Исключение лишь составляет модель, обобщенная Ф.С. Шуба и М.И. Темкина, в которой авторами порядок реакций не указывается.

Наиболее распространенной в настоящее время можно считать модель Граафа [6]. В основе разработанной модели лежит представление о том, что метанол образуется одновременно и из CO, и из CO<sub>2</sub>.

### **1.3 Используемые катализаторы синтеза метанола**

В последнее время в связи с изменением сырьевой базы (переход на природный газ), совершенствованием методов очистки газа и развитием техники в ряде стран используют цинк-медь-алюминиевые и цинк-медные катализаторы. Катализаторы, имеющие в своем составе медь, более активны, чем цинк-хромовые, причем максимальная активность их наблюдается при 220—260 °С. В силу этой особенности катализаторы на основе меди обычно называют низкотемпературными. Высокая активность их при низких температурах позволяет проводить процесс при давлении ниже 200 кгс/см<sup>2</sup>, что значительно упрощает аппаратное оформление. Разработан и освоен в промышленном масштабе катализатор СНМ-1 (Северодонецкий низкотемпературный метанольный). Химический состав невосстановленного образца следующий: 52—54% CuO, 26—28% ZnO, 5—6% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, насыпная масса 1,3—1,5 кг/м<sup>3</sup>, удельная поверхность 80—90 м<sup>2</sup>/г, пористость ~50% [5].

Необходимо отметить, что медьсодержащие катализаторы по сравнению с цинк-хромовыми обладают малой термостойкостью и более чувствительны к каталитическим ядам. Медьсодержащий катализатор быстро снижает активность при перегревах, а в присутствии сернистых соединений образуется неактивный сульфид меди.

Сырье, используемое для производства низкотемпературных катализаторов, должно содержать минимальное количество примесей, поскольку наличие последних снижает селективность контакта и ухудшает

качество метанола-сырца (особенно жесткие требования предъявляют к содержанию мышьяка, серы и железа). Поэтому при использовании сырья, загрязненного различными примесями, в том числе и сернистыми соединениями, медьсодержащие катализаторы практически не могут быть применены.

Принимая во внимание разнообразие направлений ТЭК, следует особенно выделить его газовую составляющую. На долю России приходится 30,7% объемов мировых запасов газа. Для сохранения добычи на современном уровне необходимо осваивать новые месторождения мощностью 60 – 70% от нынешнего объема запасов. Газодобыча уже сейчас демонстрирует высокие темпы развития. Ожидается, что до 2025 г. объемы добычи газа удвоятся. При этом более 60% всей добычи газа в РФ будет сосредоточено в районах Крайнего Севера, что ставит перед разработчиками газовых месторождений ряд задач. Одна из них касается предотвращения закупорки промысловых и магистральных газопроводов и подземных газохранилищ газовыми гидратами при низких температурах. На сегодняшний день метанол является основным ингибитором гидратообразования, и как следствие без него невозможно стабильная добыча, транспортировка и хранение природного газа. С развитием масштабов добычи газа в районах Крайнего севера в зонах вечной мерзлоты потребление метанола будет только возрастать. Уже на сегодня потребность в метаноле только ОАО «Газпром» достигает 250 тыс. т/год. Рост потребления метанола сопровождается и увеличением его стоимости. В настоящее время метанол на российском рынке предлагается по цене более 17000 руб./т. Для сравнения в 2003 г. метанол продавался по цене 5000 – 6000 руб./т, а год назад по цене 7000 – 8000 руб./т. Доставка метанола на промыслы Крайнего Севера как минимум удваивает его стоимость, а для некоторых месторождений, в частности Ямала, вообще существует возможность только сезонной его доставки, что приводит к удорожанию доставки в три раза [5].

До 1960-х годов метанол синтезировали только на цинкхромовом катализаторе при температуре 300-400°C и давлении 25-40 МПа (250-400 Бар = 254,0-407,9 кгс/см<sup>2</sup>). Впоследствии распространение получил синтез метанола на медьсодержащих катализаторах (медьцинкалюмохромовом, медьцинкалюминиевым или др.) при 200-300°C и давлении 4-15МПа (40-150Бар = 40,79-153 кгс/см<sup>2</sup>). Современный промышленный метод получения – каталитический синтез из оксида углерода (II) (CO) и водорода (2H<sub>2</sub>) [5].

В производстве метанола катализаторы важны так же, как и сам природный газ. Без них ни один процесс происходить не будет. Кроме того, помимо аппаратного усовершенствования, на оптимизацию процесса влияет тип и качество вторичных веществ, в частности катализаторов, используемых на всех стадиях синтеза метанола. Кратко рассмотрим существующие низкотемпературные катализаторы.

Следует отметить, что производство и разработка катализаторов является сложнейшим технологическим процессом и одной из наиболее наукоемких подотраслей мировой химической промышленности. Постоянно ведутся работы по усовершенствованию уже существующих катализаторов синтеза и разработке новых.

Мировыми лидерами в производстве катализаторов синтеза метанола являются такие крупные и всемирно известные компании, как «Johnson Matthey», купившая катализаторное подразделение «Synetix» у компании «ICI» (в 2002 году) - Великобритания, «Sud-Chemie» AG – Германия, «Haldor Topsøe» – Дания. Катализаторы синтеза метанола, предлагаемые этими компаниями, охватывают почти весь мировой рынок.

В последние годы ведущими мировыми производителями были предложены новые, улучшенные катализаторы синтеза метанола, в частности, МК-121 (Topsøe), Katalko-51-9 (Johnson Matthey), C79-7GL (Süd Chemie).

Эти катализаторы были установлены как на новых мега-установках, так построенных ранее установках небольшой единичной мощности в ходе плановой замены. Так, катализатор C79-7GL (Süd Chemie) был установлен в

реакторе CHD от Topsøe, модернизированной версии реактора ICI (1985 г.), на заводе в Аль-Джубраиле (Саудовская Аравия), принадлежащем компании Ibn Sina National Methanol Company. До этого данный катализатор уже был установлен на 9 других заводах, но Ibn Sina National Methanol Company первой использовала его в охлаждаемом реакторе адиабатического типа.

Рассмотрим катализаторы, предлагаемые ведущими мировыми производителями.

### **1.3.1 Катализаторы компании «Johnson Matthey Catalysts»**

Катализаторы компании «Johnson Matthey» серии «Katalco-51» нашли широкое применения в мировой практике синтеза метанола. Новейшими катализаторами являются Katalco-51-8 и Katalco-51-9. В его состав помимо обычного носителя  $ZnO-Al_2O_3$  входит и оксид магния ( $MgO$ ), способствующий образованию кристаллитов при приготовлении катализатора и такому их распределению по поверхности носителя, чтобы высокая поверхность меди сохранялась все время службы катализатора. Основное преимущество катализатора состоит в том, что он сохраняет повышенную активность на последних этапах своей службы. После 4 лет использования катализатора производительность установки снижается не более чем на 2,5%. Этот показатель несколько превосходит показатели существующих аналогов. На последних этапах эксплуатации, по сравнению с большинством аналогов, производительность на этом катализаторе выше примерно на 3,5%. Катализатор имеет повышенную активность между 1-м и 4-м годами работы. Катализатор, сохранивший повышенную 25%-ную активность в последний период эксплуатации производит на 2,5% метанола больше, чем аналоги, из того же количества сырья [5].

Катализаторы фирмы «Johnson Matthey» активно применяются на 3-х



крупнейших российских производствах метанола – ОАО «Метанол» (Томск), ОАО «Метафракс» (Губаха), ОАО «Тольяттиазот». Также катализаторы применялись на ОАО «Акрон» (Новгород).

Существующие агрегаты на ОАО «Метанол» и ОАО «Метафракс» практически идентичны. Оба они построены по лицензии компании «ICI» и по проекту, выполненному английской фирмой «Davy McKee».

### **1.3.2 Катализаторы фирмы «Haldor Topsoe»**

Компанией были разработаны и выпущены катализатор синтеза метанола МК-101 (1984 г.) и более новый и совершенный и новый катализатор МК-121 (1999г.) [5].

Катализатор МК-101 имеет высокую и стабильную каталитическую активность, что обеспечивает оптимальную эффективность использования углеводородного сырья. Он также обладает высокой селективностью. Рекомендуемый диапазон рабочих температур для него составляет 205-310°С. Возможно также кратковременное воздействие высоких температур вплоть до 350°С. Катализатор разработан для рабочих давлений 40-120 кг/см<sup>2</sup>, но ими не ограничен [5].

Термическое старение и агломерация катализатора приводит к медленному естественному снижению каталитической активности. Этот процесс проявляется в наибольшей степени в первый год эксплуатации, после которого катализатор становится стабильным.

Ожидаемый срок службы катализатора МК-101 составляет 3-6 лет в зависимости от конструкции агрегата и установленного объема катализатора.

В 1999 году компанией был разработан катализатор синтеза метанола МК-121. Данный катализатор обладает на 10% большей активностью, большей стабильностью активности, а также большей селективностью (примерно на

15%), чем МК-101 [5].

В России катализаторы компании использовались на ОАО «Акрон» (Новгород)

### **1.3.3 Катализатор для получения метанола из воздуха**

При всех стараниях химикам еще не удалось создать простой метод массового производства разнообразных органических веществ из возобновляемых ресурсов: воздуха, воды и света. Растения в процессе фотосинтеза преобразуют эти компоненты в биомассу. Идея использования возобновляемого природного ресурса – углекислого газа в качестве источника углерода нашла продуктивное развитие в работе Института Биоинженерии и Нанотехнологии (Institute of Bioengineering and Nanotechnology, IBN) в Сингапуре [4].

Углекислый газ, также известный как парниковый газ, является природным, экологичным и возобновляемым источником углерода, по сравнению с другими используемыми человеком органическими ресурсами, такими как природный газ или ископаемое топливо. Уменьшение запасов этих топливных ресурсов и возможность с пользой перерабатывать вещество, избыток которого в сегодняшней экологической ситуации может негативно отразиться на состоянии природы, привлекает внимание ученых. Многочисленные научные группы пытаются найти способ превращения углекислого газа в более полезные вещества, однако химические связи между углеродом и кислородом в его молекулах слишком прочны для того, чтобы легко и с энергетической выгодой можно было их разрушить. Предыдущие попытки восстановить двуокись углерода упирались в высокие энергетические и временные затраты при проведении реакции. Ее катализаторами выступали переходные металлы, но их нестабильность в

присутствии кислорода и дороговизна ограничивали масштабирование процесса.

И вот, в недавнем выпуске журнала *Angewandte Chemie* сингапурские ученые сообщили о том, что они нашли способ «мягкого», говоря химическим языком, превращения углекислого газа в метанол – были подобраны катализатор и восстанавливающий агент, цепь химических превращений с участием которых дает возможность в обычных условиях получать метанол.

Реакция основана на использовании в качестве катализатора N-гетероциклического карбена, и гидросилана как восстановителя.

Изюминкой и главной находкой ученых стал катализатор класса N-гетероциклических карбенов (*N-heterocyclic carbenes*, *NHCs*), то есть органокатализатор – активность которого создается исключительно органическими химическими группами, без участия атома металла. Основной структурной и химической особенностью *NHCs* является пятичленный цикл, состоящий из двух атомов азота и трех атомов углерода. При этом один из атомов углерода имеет не 4 ковалентные связи, а только 2, и содержит высоко активную неподеленную пару электронов. Именно такие частицы оказались достаточно активными для того, чтобы взаимодействовать с молекулами  $\text{CO}_2$ .

Этот органокатализатор (в данном случае – 1, 3-бис-(2, 4, 6-триметилфенил)имидазолиден) не содержит токсичных металлических включений, хорошо хранится, стабилен даже в присутствии кислорода и дешевле металлорганических катализаторов [4].

Катализатор ресинтезируется прямо в течение реакции превращения  $\text{CO}_2$ : карбен активирует молекулу  $\text{CO}_2$ , затем отделяется от нее, но к концу реакции снова возвращается в исходное состояние: формальным реакционным партнером  $\text{CO}_2$  является гидросилан (гидрированное кремнийорганическое соединение), который выступает как восстанавливающий агент – отдает свои атомы водорода молекуле  $\text{CO}_2$ . Легче всего в такой цепи каталитических превращений получать метанол.

Стоит упомянуть, что метанол – это прекрасный исходный материал для очень многих химических синтезов, а так же замечательное горючее: метанольные топливные элементы широко применяются в промышленности, а сжигание метанола не приводит к образованию каких-либо других веществ кроме углекислого газа и воды.

Описанный каталитический процесс происходит самопроизвольно при комнатной температуре. Вообще, потенциал использования катализаторов класса NHCs распространяется гораздо шире: с помощью этих веществ можно катализировать преобразование сахаров в вещества, пригодные для использования в качестве топлива; NHCs проявляют также свойства антиоксидантов и замедляют дегенеративные процессы в организме. Теперь, по мнению ученых, с появлением возможности превращать обычный углекислый газ в спирт, значимость веществ этого класса стремительно возрастет.

Ученые продемонстрировали также, что для реакции CO<sub>2</sub>-метанол необходимо совсем небольшое количество катализатора, а углекислый газ хорошо улавливается катализатором из воздуха.

Главные преимущества нового изобретения – это возможность использовать углекислый газ прямо из осушенного воздуха (поскольку катализатор не чувствителен к кислороду), высокая эффективность катализа по сравнению в аналогичными металл-катализируемыми процессами, мягкие условия реакции и отсутствие токсичных реагентов [4].

## **2 Теоретическая часть**

Технологический процесс получения метанола из оксида углерода и водорода включает ряд операций, обязательных для любой технологической схемы синтеза. Газ предварительно очищается от карбонила железа, сернистых соединений, подогревается до температуры начала реакции и поступает в реактор синтеза метанола.

### **2.1 Режимные параметры процесса синтеза метанола**

Зависимость выхода метанола от температуры не линейна и имеет выраженный максимум. Кривая зависимости количества образовавшегося метанола от температуры проходит через экстремум при всех составах газа, причем максимальный выход метанола наблюдается при 255–270 °С [15].

Интервал оптимальных температур, соответствующих наибольшему выходу продукта, определяется активностью катализатора, объемной скоростью газовой смеси и давлением. Процессы низкого давления (5–10 МПа) на медьсодержащих катализаторах осуществляют при температурах 220–280 °С. Для цинк-хромового катализатора характерны более высокие давления (20–30 МПа) и температуры (350–400 °С) [15].

Максимальное давление, применяемое в промышленных синтезах, составляет 40 МПа; выше этого давления ускоряются побочные реакции и, кроме того, увеличение затрат на компрессию газа ухудшает экономические показатели процесса. В синтезах низкого давления повышение давления ограничено термической стабильностью медных катализаторов.

С возрастанием объемной скорости газа выход метанола падает. Это справедливо для синтеза как при высоком, так и при низком давлении. Такая

закономерность основана на том, что с увеличением объемной скорости уменьшается время контакта газа с катализатором и, следовательно, концентрация метанола в газе, выходящем из реактора.

Состав газовой смеси существенно влияет на степень превращения сырья и производительность катализатора. В промышленных условиях всегда работают с некоторым избытком водорода; максимальная производительность наблюдается при молярном отношении  $H_2:CO = 4$ , на практике поддерживают отношение 2, 15–2, 25 [15].

## 2.2 Технологические схемы процесса синтеза метанола

Технологическая схема классического процесса получения метанола приведена на рисунке 1 [16].

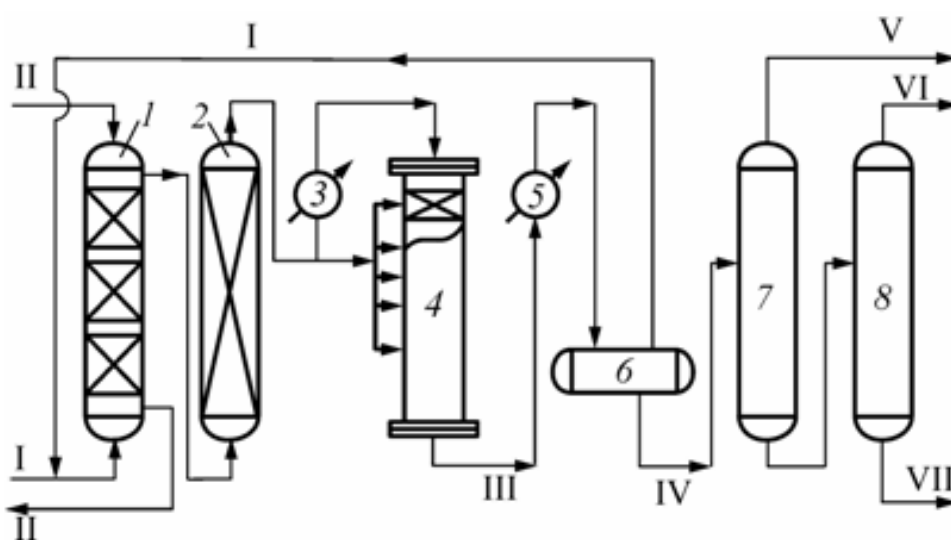


Рисунок 1 - Схема синтеза метанола:

1 — скруббер; 2 — адсорбер; 3 — теплообменник; 4 — реактор синтеза;  
5 — холодильник; 6 — сепаратор; 7, 8 — ректификационные колонны К-7 и  
К-8;

I — синтез-газ; II — вода; III — реакционные газы; IV — метанол-сырец;  
V — диметиловый эфир; VI — метанол; VII — высшие спирты

Свежий синтез-газ под давлением 1–2 МПа поступает на водную отмывку от диоксида углерода в скруббер 1. После скруббера газ дожимается до нужного давления, очищается в адсорбере 2, заполненном активированным углем, от пентакарбонила железа и разделяется на два потока. Один поток подогревается в теплообменнике 3 и подается в колонну синтеза 4, другой в холодном состоянии направляется в пространство между слоями катализатора. Реакционные газы охлаждаются в холодильнике 5, при этом из них конденсируется метанол и некоторые побочные продукты: вода, диметиловый эфир, часть высших спиртов и др. В сепараторе 6 конденсат отделяется от газов, которые возвращаются в процесс.

Конденсат метанола-сырца направляется в ректификационную колонну 7 (К-7). С верха К-7 отгоняется диметиловый эфир. Кубовая жидкость К-7 поступает в колонну 8. В качестве дистиллята в К-8 отбирается метанол с примесью воды. Он направляется на очистку от воды с помощью острого пара. Из куба К-8 отводятся высшие спирты. Выход метанола составляет 85–90 % [16].

Фирма «ICI» реализовала в промышленном масштабе синтез метанола, осуществляемый в более мягких условиях — при 5 МПа и 250 °С. Это наиболее современный процесс получения метанола.

Капиталовложения и себестоимость метанола снижены приблизительно на 25 %. В процессе обеспечивается высокий выход метанола (более 95 %).

Принципиальная технологическая схема получения метанола (фирмы «ICI») приведена на рисунке 2 [16].

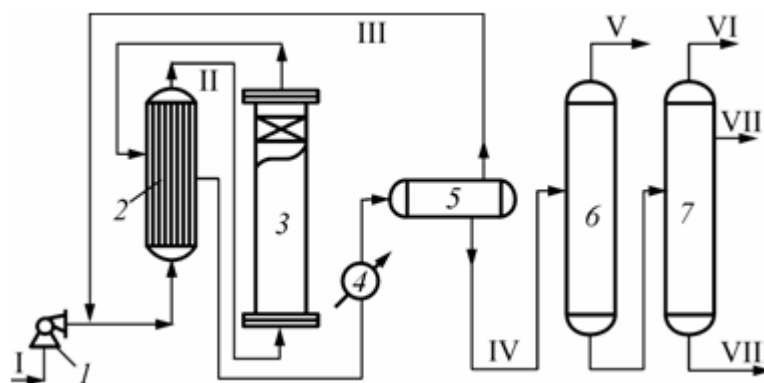


Рисунок 2 - Схема синтеза метанола (фирма «ICI»):

1 — центробежный насос; 2 — теплообменник; 3 — реактор синтеза;  
 4 — холодильник; 5 — сепаратор; 6, 7 — ректификационные колонны;  
 I — синтез-газ; II — продукты синтеза; III — непрореагировавший синтез-газ; IV — метанол-сырец; V — диметилловый эфир + синтез-газ; VI — вода с органическими примесями; VII — товарный метанол; VIII — смесь высших спиртов.

Синтез-газ, получаемый риформингом лигроина, сжимается центробежным насосом 1 до 5 МПа, нагревается в теплообменнике 2 отходящими газами до 250 °С и поступает в реактор синтеза 3. Синтез проводят при 240–260 °С. Регулирование температуры в реакторе синтеза осуществляется с помощью струй холодного газа, подаваемого по всей высоте реактора через специальное распределительное устройство (распределители). Производительность одного реактора — 500 т метанола в сутки [16].

Продукты синтеза после теплообменника 2 охлаждаются в холодильнике 4. Сконденсированный метанол собирается в сепараторе 5, а непрореагировавший газ смешивается со свежим синтез-газом и вновь направляется в реактор синтеза.

Метанол-сырец из сепаратора 5 подается в ректификационную колонну 6. В верхней части колонны отгоняются легкокипящие примеси — главным образом диметилловый эфир и растворенные газы. Кубовый продукт



из колонны 6 подается на питание колонны 7. В качестве дистиллята с верха колонны отгоняется вода, боковым отбором отбирается товарный метанол.

В виде кубового продукта из колонны отводится небольшое количество смеси высших спиртов.

Метод фирмы «ICI» позволяет получать метанол высокой степени чистоты (99,85 %) [16].

## **2.3 Характеристика реакторных устройств синтеза метанола**

### **2.3.1 Реакторы для синтеза метанола при высоком давлении**

Реакторы для синтеза метанола могут быть полочными или трубчатыми. Аппараты высокого давления должны быть снабжены приспособлениями для размещения катализатора, для надежного замера и регулирования температуры и эффективного теплосъема. Оба типа реакторов применяют в синтезах и высокого и низкого давления.

Реакторы для синтеза при высоком давлении. Реакторы полочного (шахтного) типа для синтеза при высоком давлении представляют собой цилиндрические полые сосуды длиной 12—18 м и внутренним диаметром до 2 м [17]. Уплотнение, обеспечивающее герметичность аппарата, в общем случае осуществляется с помощью конических поверхностей, например как самоуплотняющийся конусный затвор с углом откоса  $\approx 30^\circ$  и линзовым соединением. В ходе развития реакторостроения применение водородоустойчивых сталей позволило значительно упростить конструкцию реакторов и сократить их массу. Существенную экономию материалов можно получить при использовании аппаратов с витыми или многослойными стенками.

В полочных реакторах катализатор занимает все поперечное сечение аппарата. Он расположен несколькими слоями на горизонтальных колосниковых решетках (полки), ниже которых находятся так называемые смесители с отверстиями для холодного газа («холодные байпасы»). Подвод этого газа (подаваемого для регулирования температуры на отдельных полках) осуществляют через крышку реактора. Очень важно, чтобы холодный газ был равномерно распределен по сечению реактора. Это достигается с помощью специальной системы распределения.

Распределители располагают в реакторе таким образом, чтобы не усложнять выгрузку катализатора из аппарата.

Чем выше объемная скорость подачи синтез-газа, тем меньше требуется подавать холодного газа для обеспечения стабильного рабочего состояния. О правильном распределении общего количества холодного газа по полкам уже говорилось.

На рисунке 3 изображен полочный реактор со съемом тепла холодным газом. Реактор имеет 7 слоев катализатора, между которыми для поддержания заданной температуры поддувают холодный газ. Температуры замеряют термопарами, располагаемыми в защитных трубах (карманы) [17].

Существуют, кроме того, полочные реакторы, в которых расположены теплообменник и охлаждающие змеевики (рисунке 4). Для съема тепла известно много приемов; имеется также большое число конструкций теплообменников.

В полочных реакторах другого типа газ проходит слой катализатора не сверху вниз, а радиально, выходя из центральной трубы, или закрученным потоком. Еще одна возможность (рис. 5) состоит в том, что вводимый газ распределяется в сегментном канале, проходящем вдоль всего реактора, откуда опускается через весь слой загруженного катализатора и выходит через сегментный канал, расположенный с другой стороны. При этом существенно

уменьшается сопротивление проходу газа, благодаря чему можно применять мелкозернистый катализатор.

В трубчатых реакторах катализатор располагается в трубках, омываемых хладагентом (трубчатый реактор с катализатором внутри труб). В трубчатых реакторах другого типа слой катализатора пронизан большим числом теплоотводящих трубок (трубчатый реактор с катализатором снаружи труб); при этом наиболее целесообразен противоточный теплообмен [17]. Для трубчатых реакторов можно снабдить охлаждающую систему паровым котлом-утилизатором, используя воду под давлением.

Возможно охлаждение и другими хладагентами, например смесью дифенила и дифенилоксида. На рисунке 6 и рисунке 7 даны схемы трубчатых реакторов обоих типов.

В трубчатых реакторах обоих типов температура синтеза может быть выше, чем температура охлаждающего агента, на  $50^{\circ}\text{C}$ .

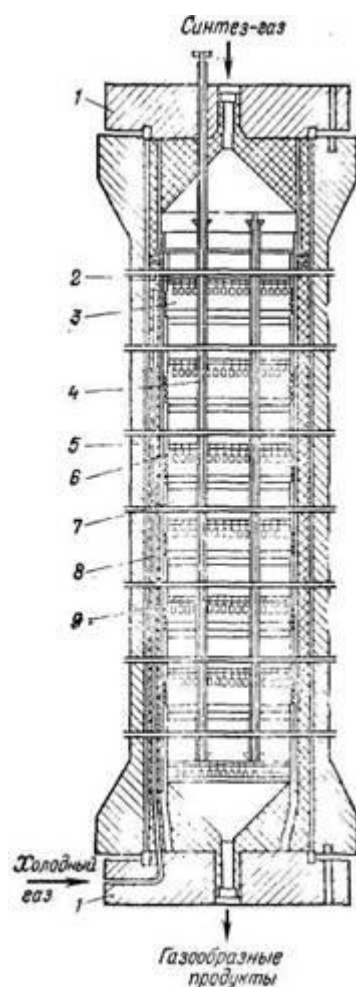


Рисунок 3 - Полочный реактор с поддувом холодного газа:

1 — крышка; 2—колосниковая решетка (полка) для катализатора; 3 — смеситель; 4—карман для термопары; 5—корпус; 6 — катализаторная коробка; 7—слой катализатора; 8—труба для подвода холодного газа (холодный байпас); 9 — теплоизоляция.

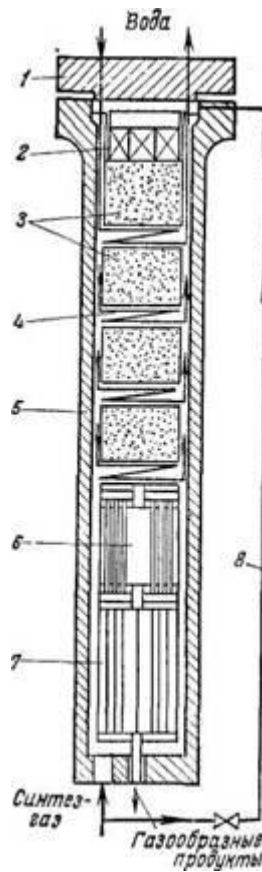


Рисунок 4 - Полочный реактор с охлаждающими змеевиками и теплообменником:

1 — крышка; 2 —пусковой подогреватель; 3— катализаторные слои; 4 — охлаждающий змеевик; 5 —корпус; 6 — изотермическая зона катализаторного пространства; 7—теплообменник; 8—обходная газовая линия.

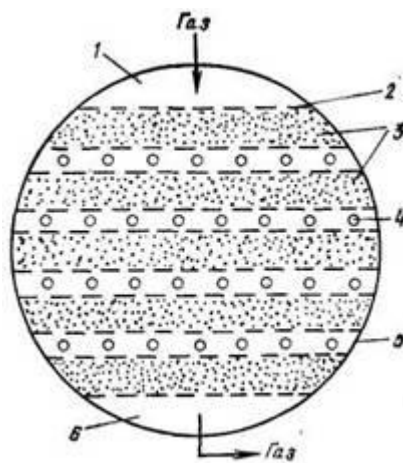


Рисунок 5 - Горизонтальный трубчатый реактор с поперечным потоком газа:

1, 6— продольные сегментные каналы для газа; 2—колосниковая решетка для катализатора; 3—катализаторные слои; 4—ввод холодного газа; 5 —катализаторная коробка.

Поэтому здесь можно применять только катализаторы, обладающие высокой термостойкостью. В трубчатых реакторах отводимое тепло можно утилизировать более рационально, чем при использовании холодного газа. Само собой разумеется, что трубчатые реакторы также имеют ряд возможных вариантов.

При расчете и проектировании реакторов для синтеза метанола необходимо учитывать степень превращения газа на отдельных слоях катализатора, а также концентрацию метанола на выходе из реактора. Особенно большое внимание следует уделить оптимальному распределению температур и температуре газа на выходе из реактора.

При расчете теплопереноса надо учитывать отдельные стадии теплопередачи, теплопроводность катализатора и материала аппаратуры. Повышенный коэффициент теплопроводности крупных таблеток катализатора компенсируется большей активностью мелких частиц.

Определенное влияние может оказать тепловой поток между зёрнами катализатора и между зёрнами и газовой фазой. Необходимо, кроме того, учитывать скорость реакции синтеза, концентрацию реагентов и продуктов, характеристики катализаторов [17].

### **2.3.2 Реакторы для синтеза метанола при низком давлении**

Эти реакторы обладают теми же, в сущности, элементами конструкции, что и реакторы высокого давления. Конструкция и изготовление их, однако, проще, из-за более мягких условий синтеза. Особое внимание необходимо уделить теплосъёму, так как медьсодержащие катализаторы по сравнению с цинк-хромовыми значительно более чувствительны к колебаниям температуры. Подобно синтезу высокого давления, в синтезе при низком давлении применяют реакторы как шахтные (полочные), так и трубчатые.

Диаметр реакторов достигает 6 м при длине 8—16 м [18].

В шахтных реакторах (рисунке 8) обычно работают с охлаждением холодным газом. Часть выделяющегося тепла можно регенерировать, получая водяной пар низкого давления или подогревая воду, идущую на питание парового котла. Можно также сочетать охлаждение холодным газом с получением водяного пара. Эти процессы требуют очень четкого регулирования, чтобы температуру в реакторе сохранять в заданных узких пределах и обеспечивать стабильную работу аппарата.

Колебания температуры на выходе из реактора ведут (как и в реакторах высокого давления с поддувом холодного газа) к колебаниям температуры на входе в аппарат. Можно работать и без поддува холодного газа и без генерирования пара, отводя выделяющееся тепло с помощью теплообменников, через которые циркулирует холодный газ.

Холодный газ вводят через специальные распределительные трубы; это позволяет равномерно охлаждать слои катализатора в радиальном направлении. Распределительные трубы сконструированы таким образом, что они не препятствуют выгрузке катализатора.

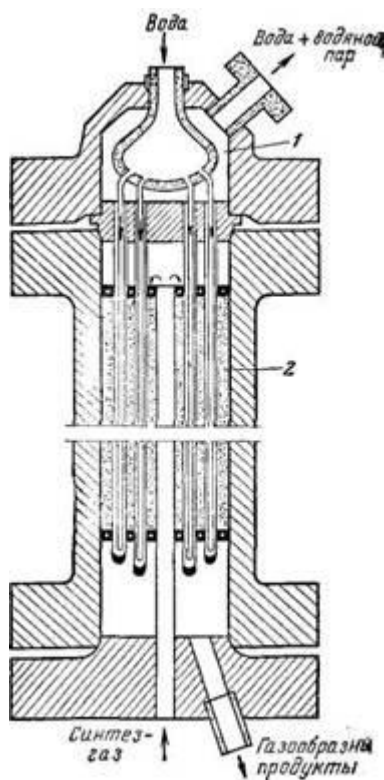


Рисунок 6 - Трубчатый реактор с катализатором внутри труб, охлаждаемый дифенилом:

1—паровое пространство; 2—катализатор.



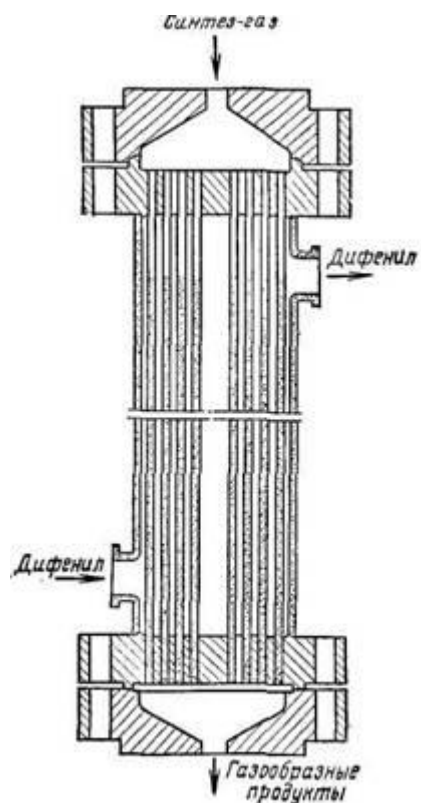


Рисунок 7 - Трубчатый реактор с катализатором снаружи труб, охлаждаемый водой под давлением.

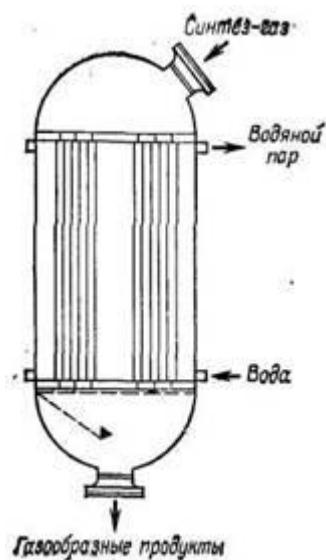


Рисунок 8 - Шахтный реактор для синтеза метанола при низком давлении, охлаждаемый холодным газом.

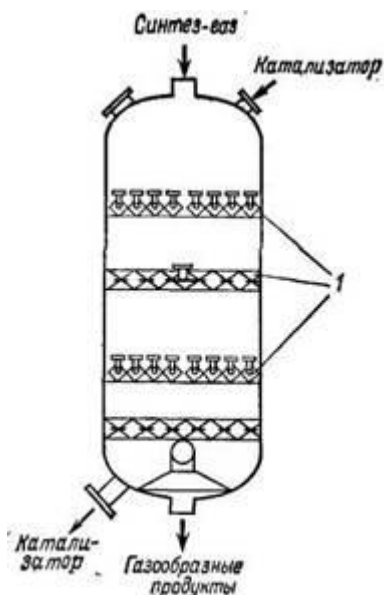


Рисунок 9 - Трубчатый реактор низкого давления с водяным охлаждением.

В трубчатых реакторах низкого давления (рисунок 9) катализатор находится в трубках, охлаждаемых кипящей водой. Почти все выделяющееся тепло используют для получения водяного пара. Температуру катализатора поддерживают постоянной по всей длине реактора с помощью регуляторов давления, причем перегревы катализатора практически исключены. Данная система по сравнению с другими позволяет, кроме того, работать с меньшим количеством циркулирующего газа. Экономические преимущества процесса в трубчатых реакторах, охлаждаемых водой, особенно четко проявляются при переработке синтез-газа, произведенного из угля.

Этот газ содержит  $\approx 28\%$  CO и лишь несколько, процентов CO<sub>2</sub>. Применение указанных реакторов позволяет сократить затраты энергии на циркуляцию газа (в связи с низкими коэффициентами рециркуляции — около 5:1), уменьшить размер аппаратов и трубопроводов [18].

В охлаждаемых водой трубчатых реакторах, которые уже более 20 лет применяются в синтезе Фишера — Тропша, нет опасности неконтролируемого повышения температуры, и поэтому они ведут себя очень хорошо практически при всех производственных ситуациях. Выгрузка

отработанного катализатора протекает тоже очень просто — путем снятия колосниковых решеток.

Технология синтеза метанола зависит от температуры, от давления, от объемной скорости газа и от состава газовой смеси.

Есть две технологические схемы процесса: классическая схема и схема от фирмы “ICI”. Метод фирмы “ICI” позволяет получить метанол более высокой степени чистоты (99,85%).

### **3 Экспериментальная часть**

Проведенный литературный обзор показал, что современный этап развития процесса синтеза метанола связан с интенсификацией данного производства, разработкой новых катализаторов и реакторных устройств, а также применением подходов математического моделирования для оптимизации и повышения эффективности работы установки.

В связи с этим целью данной работы стало исследование режимов работы установки синтеза метанола ООО «Сибметахим» для повышения выхода целевого продукта с использованием метода математического моделирования для выбора оптимальных режимов ее эксплуатации.

Для достижения поставленной цели были проведены расчёта на компьютерной программе процесса синтеза метанола и исследованы:

- 1) Зависимость изменения скоростей реакций от длины реактора;
- 2) Зависимость выхода метанола от скорости движения сырья в реакторе;
- 3) Зависимость выхода метанола и воды от состава сырья.

#### **3.1 Объект исследования. Установка синтеза метанола “М-750” ООО “Сибметахим”**

Промышленным объектом, с которого были взяты исходные данные для моделирования процесса, является установка реакторного блока синтеза метанола агрегата “М-750” ООО “Сибметахим”.

На рисунке 10 приведена принципиальная схема реакторного блока синтеза метанола агрегата М – 750 [2].

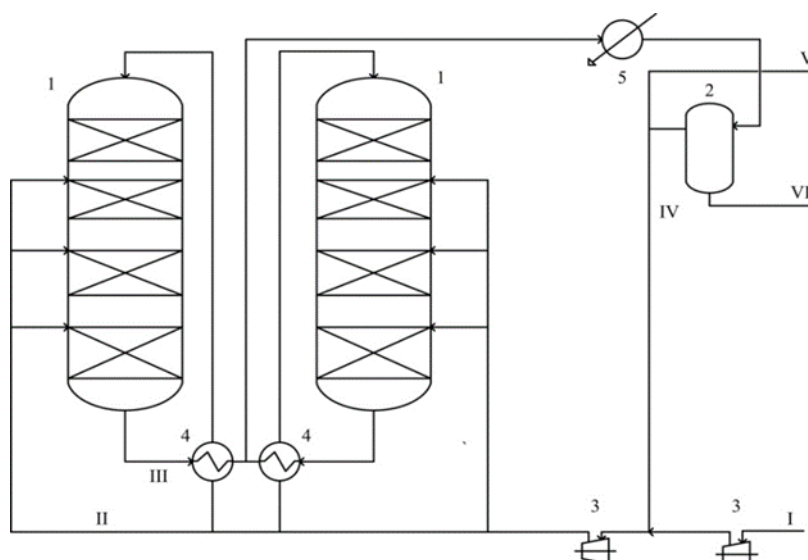


Рисунок 10 – Принципиальная схема установки М-750. 1 – реакторы синтеза метанола; 2 – сепаратор; 3 – компрессоры; 4 – теплообменное оборудование; 5 – аппарат воздушного охлаждения; I – свежий синтез-газ; II – циркуляционный газ; III – циркуляционный газ после реакторов; IV – циркуляционный газ после сепаратора; V – отдувочные газы; VI – метанол-сырец.

Свежий синтез-газ I, смешиваясь с циркуляционным газом, разделяется на два потока и поступает к основным реакторам синтеза. Первый поток, пройдя каскад рекуперационных теплообменников, поступает в основные реакторы синтеза 1. Второй поток направляется для создания промежуточного байпасного охлаждения после каждой полки катализатора. Газо-продуктовая смесь, пройдя каскад теплообменников, направляется дополнительно в аппарат воздушного охлаждения и на дальнейшее разделение в сепаратор 2. Отделенный газ направляется обратно на смешение со свежим синтез-газом, смесь метанола и воды (метанол-сырец) направляется на дальнейшее разделение.

Реактор синтеза метанола представляет собой цилиндрический аппарат диаметром 4, 38 м и высотой 17, 5 м (рисунке 11) [2]. Низкотемпературный Zn-Cu-Al-катализатор синтеза распределён на 4 полки, между которыми

предусмотрен ввод холодного байпасного потока газа для снижения общей температуры сырья и разбавления газо-продуктовой смеси. Смесительное устройство представляет собой тор с диаметром образующей окружности 140 мм. По всей окружности устройства равномерно распределены 480 отверстий диаметром 6 мм для смешения холодного байпасного потока с газо-продуктовой смесью в реакторе. Применение устройств подобной конструкции позволяет добиться равномерного смешения газовых потоков и избежать локальных зон перегрева газа. Схема смесительного устройства приведена на рисунке 12.

Примененные в схеме технологические решения хорошо учитывают физико-химические особенности процесса синтеза метанола. Интенсивная циркуляция обеспечивает большие линейные скорости в реакторах и, следовательно, снятие диффузионных ограничений, локальных тепловых напряжений, снижает до минимума протекание побочных реакций образования углеводородов. Холодные байпасные потоки поддерживают общий тепловой баланс реакторов и заданный профиль температур в пределах 210–280 °С [2].

Существенное различие в температуре конденсации продукта реакции (смесь метанола и воды) и остальных компонентов реакционной смеси (СО, СО<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>) позволяет при температуре порядка 40 °С достаточно легко выделить метанол-сырец и вновь использовать циркуляционный газ в синтезе. Состав циркуляционного газа в определенных пределах регулируется скоростью циркуляции, нагрузкой по свежему синтез-газу и его составом [2].

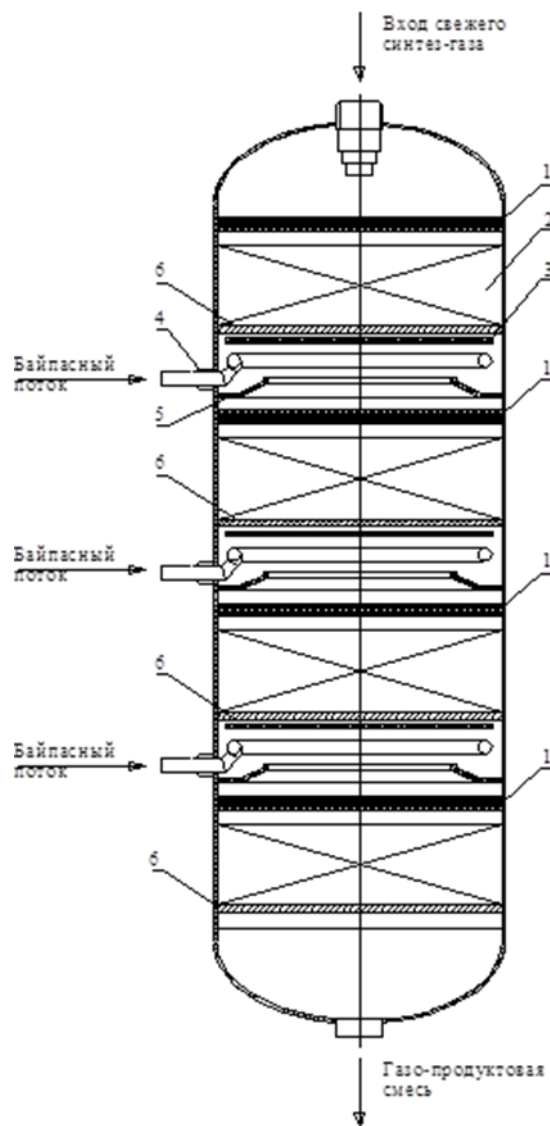


Рисунок 11 – Схема реактора низкотемпературного синтеза метанола установки М-750: 1 – керамические шары; 2 – слои катализатора; 3 – перегородка; 4 – распределительное устройство; 5 – отбойник; 6 – опорная решетка катализатора.

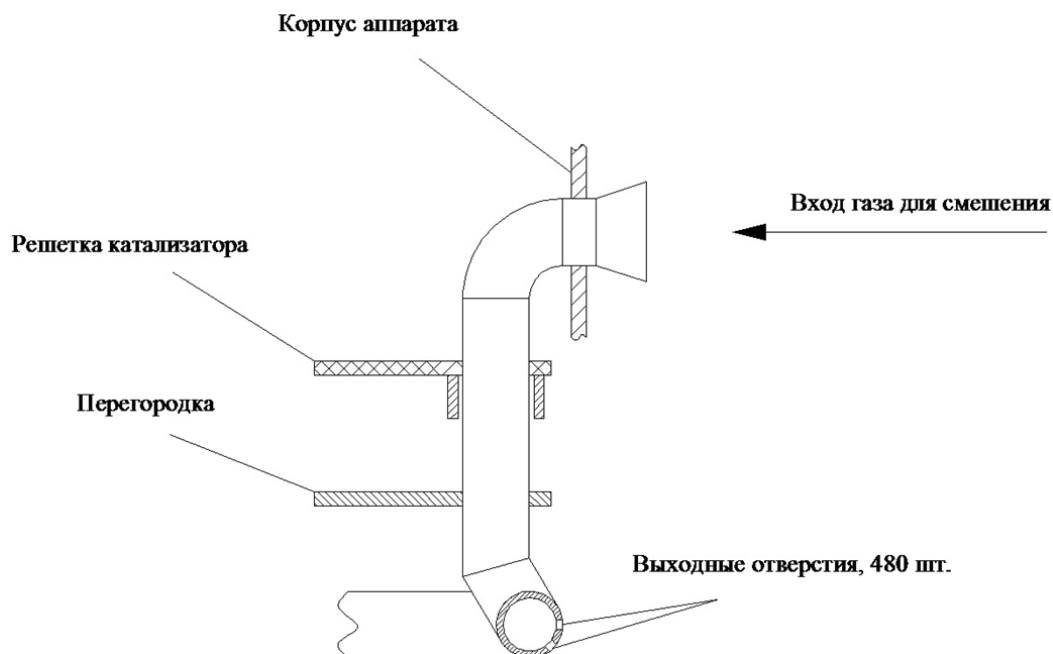


Рисунок 12 – Схема смесительного устройства реактора установки М-750

### 3.2 Кинетическая модель процесса синтеза метанола

Для исследования процесса синтеза метанола была использована модель, описанная в работе “Кинетические модели синтеза метанола” Юрьев Е.М. и Попок Е.В.

Рассмотрим основные составляющие данной модели.

Была задана следующая схема превращения веществ в процессе синтеза:

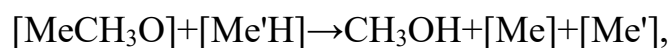
Брутто-реакции синтеза

1.  $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$ ;
2.  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ;
3.  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_3\text{OCH}_3$
4.  $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ;

Реакции на поверхности катализатора

- $$[\text{Me}] + \text{CO} \rightarrow [\text{MeCO}];$$
- $$2[\text{Me}'] + \text{H}_2 \rightarrow 2[\text{Me}'\text{H}];$$
- $$[\text{Me}'\text{H}] + [\text{MeCO}] \rightarrow [\text{Me}'] + [\text{MeCHO}];$$
- $$[\text{MeCHO}] + [\text{Me}'\text{H}] \rightarrow [\text{MeCH}_2\text{O}] + [\text{Me}'];$$
- $$[\text{MeCH}_2\text{O}] + [\text{Me}'\text{H}] \rightarrow [\text{MeCH}_3\text{O}] + [\text{Me}'];$$





где Me – активный центр катализатора.

При составлении кинетической модели процесса были получены уравнения 16 - 19, являющиеся уравнениями скоростей реакций 1–4:

$$r_1 = \frac{k_1 K_{\text{CO}} K_{\text{H}_2}^2 K_{\text{CH}_3\text{CO}} (P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2 - P_{\text{CH}_3\text{OH}} / K_{p1})}{(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}}) (1 + K_{\text{H}_2}^{0.5} P_{\text{H}_2}^{0.5} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (16)$$

$$r_2 = \frac{k_1 K_{\text{CO}_2} K_{\text{H}_2}^{0.5} (P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} - P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} / K_{p2}) / P_{\text{H}_2}^{0.5}}{(1 + K_{\text{H}_2}^{0.5} P_{\text{H}_2}^{0.5} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}) (1 + K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2})} \quad (17)$$

$$r_3 = \frac{k_{\text{ДМЕ}} K_{\text{CH}_3\text{OH}}^2 (C_{\text{CH}_3\text{OH}}^2 - ((C_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{ДМЕ}}) / K_{p,\text{ДМЕ}}))}{(1 + 2\sqrt{K_{\text{CH}_3\text{OH}} C_{\text{CH}_3\text{OH}}} + K_{\text{H}_2\text{O},\text{ДМЕ}} C_{\text{H}_2\text{O}})^4} \quad (18)$$

$$r_4 = \frac{k_{\text{CH}_4} K_{\text{CH}_3\text{OH}}^2 (C_{\text{CH}_3\text{OH}}^2 - ((C_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{CH}_4}) / K_{p,\text{CH}_4}))}{(1 + 2\sqrt{K_{\text{CH}_3\text{OH}} C_{\text{CH}_3\text{OH}}} + K_{\text{H}_2\text{O},\text{CH}_4} C_{\text{H}_2\text{O}})^4} \quad (19)$$

где  $r_1$  – скорость целевой реакции образования метанола из СО, моль/с;  $r_2$  – скорость реакции конверсии СО, моль/с;  $r_3$  – скорость реакции образования метанола, моль/с;  $r_4$  – скорость реакции образования метана, моль/с;  $k$  – константа скорости соответствующей реакции, с<sup>-1</sup>;  $K_i$  – константа равновесия по соответствующему веществу;  $P_i$  – парциальное давление соответствующего компонента, МПа;  $C$  – концентрация соответствующего компонента, % моль.

Не смотря на то, что схожие кинетические уравнения приведены в работе [10], в этой работе не учитывается уравнение образования метана по реакции 4.

На основании представленной схемы превращения веществ было получено уравнение скорости образования метана (19) и включено в итоговую кинетическую модель, положенную в основу математической модели реактора.

### 3.3 Математическое моделирование процесса синтеза метанола

На основании представленных кинетических зависимостей была составлена математическая модель процесса синтеза метанола [30].

В ходе разработки модели было сделано три основных допущения:

- процесс синтеза реализуется в кинетической области;
- в процессе отсутствуют внутридиффузионные осложнения;
- в реакторе реализуется режим идеального вытеснения.

Протекание синтеза метанола в кинетической области на Zn-Cu-Al-катализаторе при давлении 5–6 МПа подтверждается во многих работах [20, 14, 11], и не требует дополнительного исследования.

Подробное исследование внутридиффузионных осложнений в процессе синтеза проводилось в работе [21]. Авторами этой работы на основе экспериментальных данных были построены зависимости степени использования внутренней поверхности катализатора молекулами метанола и воды от температуры и давления, приведенные на рисунках 13-15.

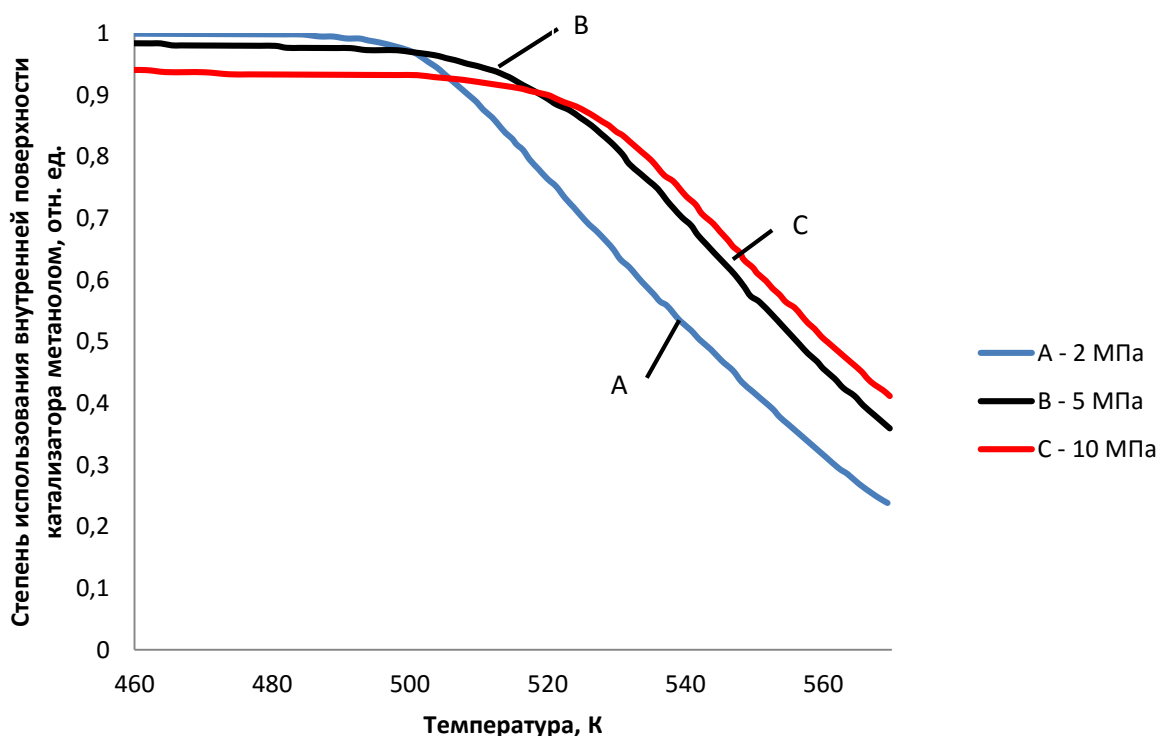


Рисунок 13 – Зависимость степени использования внутренней поверхности катализатора молекулами метанола от давления и температуры. Состав газа (мольные доли):  $y_{CO}=0,15$ ;  $y_{CO_2}=0,05$ ;  $y_{H_2}=0,80$ .

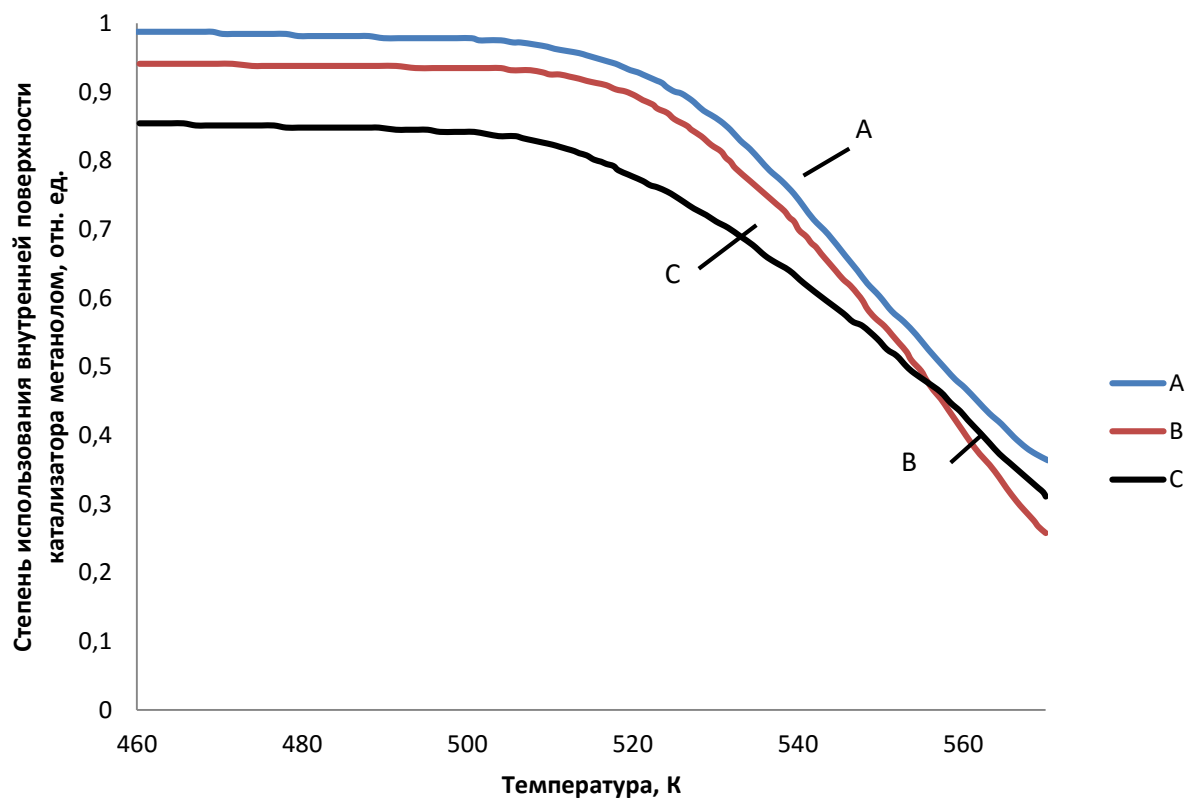


Рисунок 14 – Зависимость степени использования внутренней поверхности катализатора молекулами метанола от температуры при различных составах газа.

Таблица 1 – Состав газа согласно рисунку 13

Кривая на графике	Состав газа, мольные доли		
	$У_{CO}$	$У_{CO_2}$	$У_{H_2}$
А	0,15	0,05	0,80
В	0,10	0,10	0,80
С	0,05	0,15	0,80

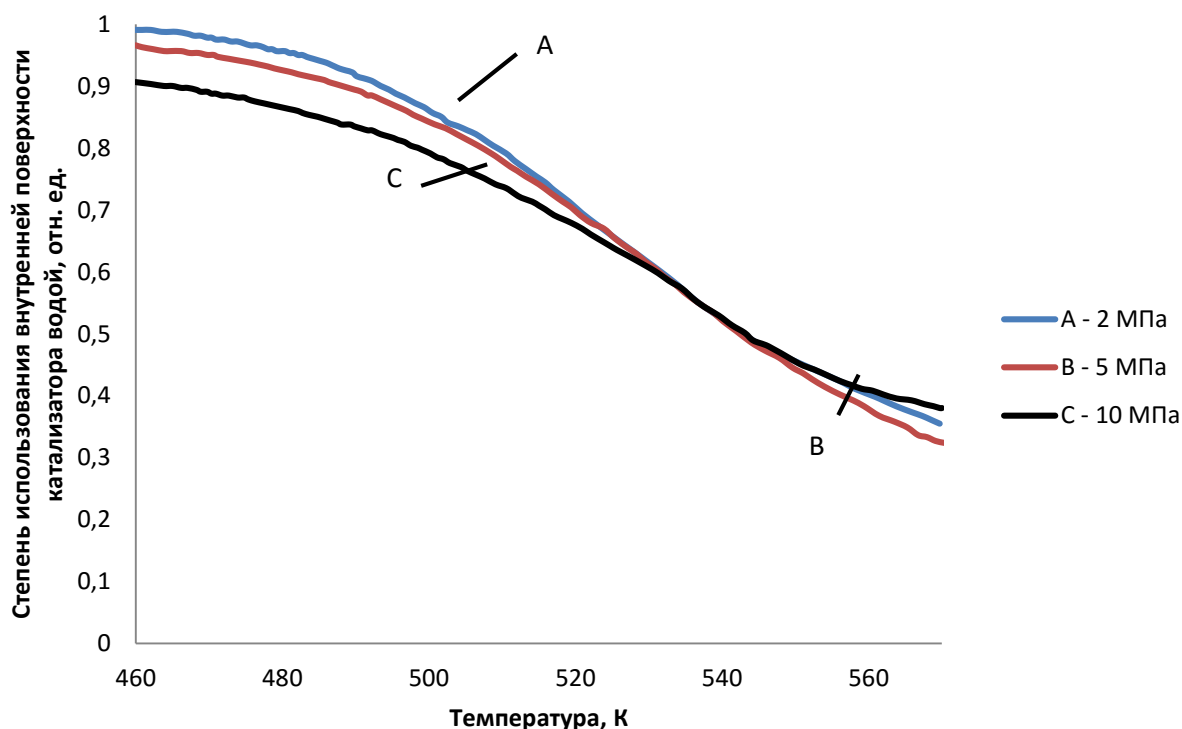


Рисунок 15 – Зависимость степени использования внутренней поверхности катализатора молекулами воды от давления и температуры. Состав газа (мольные доли):  $y_{CO}=0,15$ ;  $y_{CO_2}=0,05$ ;  $y_{H_2}=0,80$ .

Из приведенных графических зависимостей можно сделать вывод о том, что внутридиффузионными осложнениями в процессе синтеза метанола можно пренебречь, так как степень использования внутренней поверхности катализатора синтеза метанола молекулами метанола, воды и оксидов углерода в условиях синтеза превышает 60 % [30]

Отсутствие внутридиффузионных осложнений в процессе синтеза метанола на Zn-Cu-Al-катализаторе также подтверждается исследованием размера пор катализатора и кинетических диаметров молекул, участвующих в синтезе. Согласно [22] средний размер пор Zn-Cu-Al-катализатора составляет 50 нм, в то время как кинетические диаметры участвующих в синтезе молекул не превышают 0,4 нм. Данные о кинетических диаметрах молекул приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Кинетические диаметры молекул, участвующих в процессе синтеза метанола [23]

Вещество	Кинетический диаметр, нм
CO	0,369
CO <sub>2</sub>	0,330
H <sub>2</sub>	0,283
H <sub>2</sub> O	0,264
CH <sub>4</sub>	0,376
CH <sub>3</sub> OH	0,363

Использование при моделировании реактора режима идеального вытеснения подтверждается анализом промышленных данных с установки М-750. В каждом слое катализатора на входе и на выходе газо-продуктовой смеси установлено по шесть термопар типа ХК-Л. Схема расположения термопар в слое катализатора приведена на рисунке 16. Погрешность измерения температуры с помощью данных устройств не превышает 2 °С.

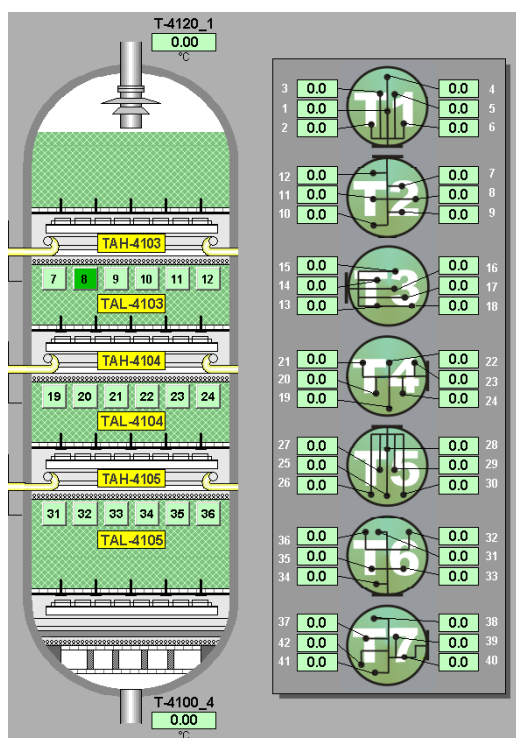


Рисунок 16 – Схема расположения термопар в реакторе синтеза метанола.

Таблица 3 – Температура газа в слое катализатора промышленного реактора синтеза метанола М–750.

	Вход на слой 1	Выход с 1 слоя	Вход на слой 2	Выход со 2 слоя	Вход на слой 3	Выход с 3 слоя	Вход на слой 4	Выход с 4 слоя
Температура, °С	202	270	222	267	226	247	220	244
	204	268	221	264	226	246	218	248
	215	266	225	265	224	246	218	245
		269	220	266	225	245	219	246
		271	224	262	225	248	218	246
		286	221	266	224	257	220	247

Как видно из приведенных данных, в промышленном реакторе синтеза не происходит большого изменения температуры слоя катализатора по его продольному сечению, и соответственное принятое допущение о режиме работы реактора синтеза метанола можно считать обоснованным.

Проверка допущения о том, что в реакторе наблюдается гидродинамический режим идеального вытеснения осуществляется на основе критериального анализа, в частности, путем расчета критерия Пекле.

$$Pe_T = Re \cdot Pr = w l c p / \lambda, \quad (20)$$

где  $w$  – скорость потока газа, м/с;  $l$  – диаметр зерна катализатора, м;  $c$  – теплоемкость смеси газов, Дж/(кг К);  $p$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности потока, Дж/(м сек К)[30].

Расчет теплового критерия Пекле:

$$Pe_T = Re \cdot Pr = w l c p / \lambda = 7,6 \cdot 0,05 \cdot 2135,2 \cdot 0,8 / 0,25 = 2596,16, \quad (21)$$

Отношение между тепловым  $Pe_T$  и диффузионным  $Pe_D$  критериями Пекле составляет  $Pe_T / Pe_D = 1,05 - 1,5$ . Следовательно,  $Pe_D = 2725,97 - 3894,24$ . Так как  $Pe_T \gg 100$ ,  $Pe_T \gg 100$ , в реакторе наблюдается гидродинамический режим идеального вытеснения.

Дифференциальное уравнение модели реактора идеального вытеснения в общем виде записывается как

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -U \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (22)$$

Начальные и граничные условия:

$$t = 0, c(t, x) = c(0, x); t > 0, x = 0, c(t, 0) = c_{\text{вход}},$$

где  $U = v/S$  – средняя линейная скорость потока, м/с;  $S$  – площадь сечения зоны идеального вытеснения, м<sup>2</sup>[30].

Таким образом, математическая модель процесса синтеза метанола в слое катализатора в стационарном режиме согласно реакциям  $r_1 - r_4$  (16 - 19) представляет собой систему уравнений материального и теплового баланса:

$$\begin{aligned} u \frac{dC_{CO}}{dl} &= r_3 - r_1; & u \frac{dC_{H_2}}{dl} &= -2r_1 - r_2 - 3r_4; \\ u \frac{dC_{CO_2}}{dl} &= -r_2; & u \frac{dC_{CH_3OH}}{dl} &= r_1 - 2r_3; \\ u \frac{dC_{CH_4}}{dl} &= r_4; & u \frac{dC_{H_2O}}{dl} &= r_2 + r_4; \\ u \frac{dC_{DMЭ}}{dl} &= r_3; & u \cdot \rho \cdot C_p \frac{dT}{dl} &= \sum_{j=1}^m (\pm (r_j \cdot Q_j)) \end{aligned} \quad (23)$$

где  $C$  – мольная концентрация, моль/м<sup>3</sup>;  $u$  – линейная скорость, м/с;  $l$  – координата реакционной зоны, м;  $j$  – порядковый номер реакции;  $m$  – общее количество реакций в схеме превращения;  $\rho$  – плотность реакционной смеси, кг/м<sup>3</sup>;  $C_p$  – теплоемкость реакционной смеси, Дж/(кг К);  $T$  – температура реакционной смеси, К;  $Q$  – тепловой эффект реакции, Дж/моль[30].

### 3.4 Дезактивация Zn-Cu-Al-катализатора

Известно, что дезактивация каталитических систем, как правило, связана с протеканием побочных реакций. Для гетерогенных катализаторов можно выделить три основные причины дезактивации: отравление активных центров прочно адсорбированными (хемосорбированными) молекулами, механическое блокирование поверхности продуктами полимеризации (осмоление) или углеродными отложениями (закоксовывание), уменьшение поверхности активной фазы катализатора в результате укрупнения частиц (спекание)[30].

Основной причиной дезактивации Zn-Cu-Al-катализатора синтеза метанола является разрушение его активных центров. Так как природный газ, используемый для получения синтез-газа, подвергается глубокой очистке от серы и серосодержащих соединений, являющихся основными каталитическими ядами, отравления катализатора практически не происходит.

В работе [24] подробно рассмотрен процесс дезактивации Zn-Cu-Al-катализатора и показано, что основной причиной потери его активности является разрушение активных центров катализатора под действием температуры. Кратковременный перегрев катализатора не оказывает влияния на активность катализатора, основной причиной дезактивации катализатора является перепад температур по слою в реакторе.

Одной из основных причин прекращения эксплуатации катализатора в реакторе синтеза метанола является уменьшение его производительности вследствие снижения активности катализатора. Основным фактором снижения активности был выбран перепад температур по слою катализатора.

Для определения вида этой функции был произведен анализ промышленных данных эксплуатации одного из реакторов установки М-750 ООО «Сибметакхим». Зависимость относительной активности и перепада температур от времени работы катализатора приведены на рисунках 17 и 18.

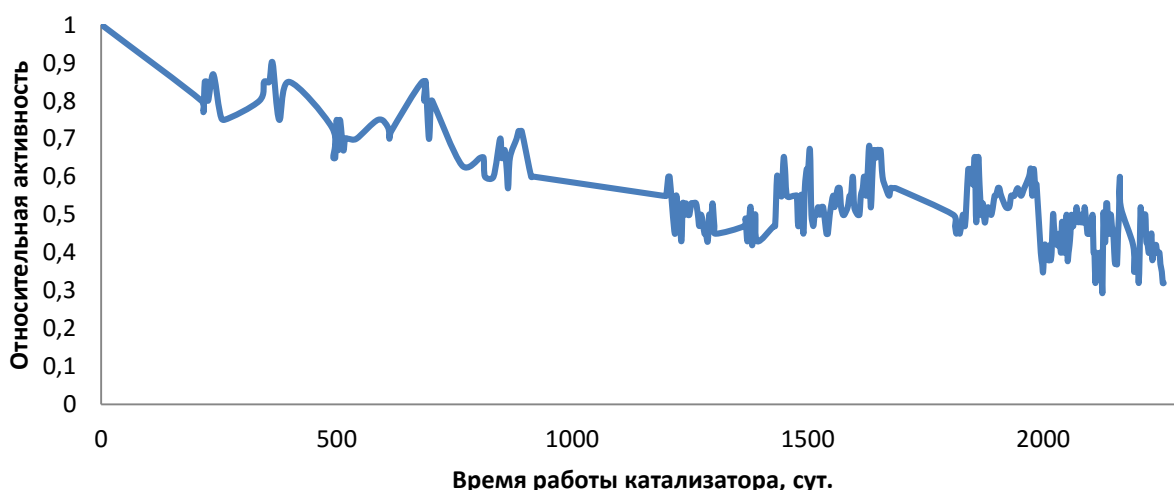


Рисунок 17 – Зависимость изменения активности Zn-Cu-Al-катализатора от времени работы



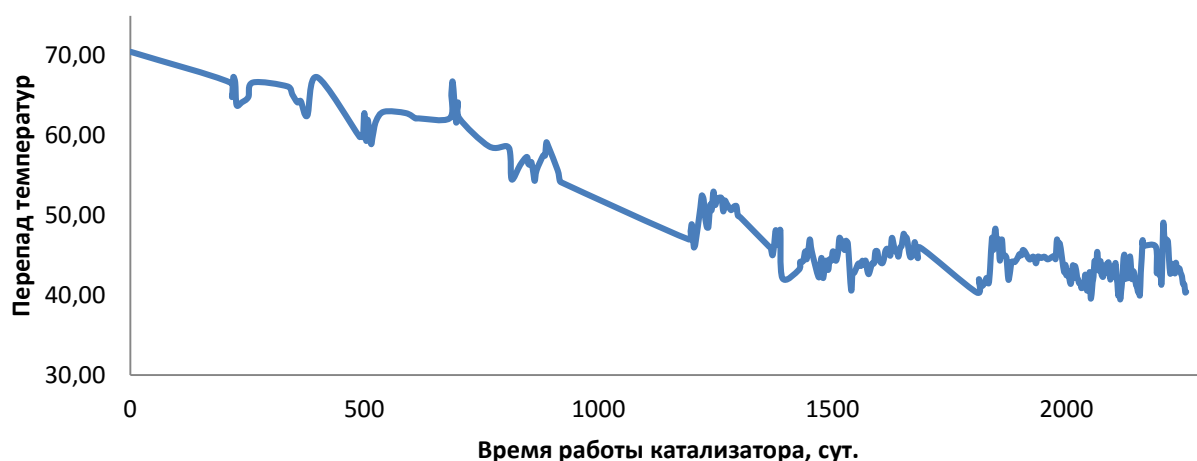


Рисунок 18 – Зависимость перепада температур по слою катализатора от времени работы

Постоянное скачкообразное изменение активности катализатора обусловлено нестационарностью процесса: в зависимости от состава природного газа поступающего на конверсию и условий конверсии состав синтез-газа может меняться в достаточно широких пределах. Прямые участки на графике обусловлены отсутствием промышленных данных для определенного временного периода: плановый или внеплановый ремонт, модернизация КИПиА и т.д.[30].

Для дальнейшего построения модели дезактивации катализатора была проведена аппроксимация полученных графических зависимостей логарифмическими функциями. Уравнение аппроксимации зависимости относительной активности катализатора от его времени работы имеет следующий вид:

$$\ln(a) = -0,15\ln(t) + 0,45, \quad (24)$$

Уравнение аппроксимирующей функции для зависимости перепада температур по слою катализатора от времени его работы имеет следующий вид:

$$\ln(\Delta T) = -0,00021t + 4,2, \quad (25)$$

Скорость падения активности катализатора выражается производной первого порядка от активности катализатора по времени:

$$\frac{da}{dt} = -\frac{0,15}{t}, \quad (26)$$

Далее была построена зависимость скорости уменьшения активности катализатора от перепада температур (рисунок 19), с помощью которой были определены уравнения зависимости скорости уменьшения активности от перепада температур по слою катализатора[30].

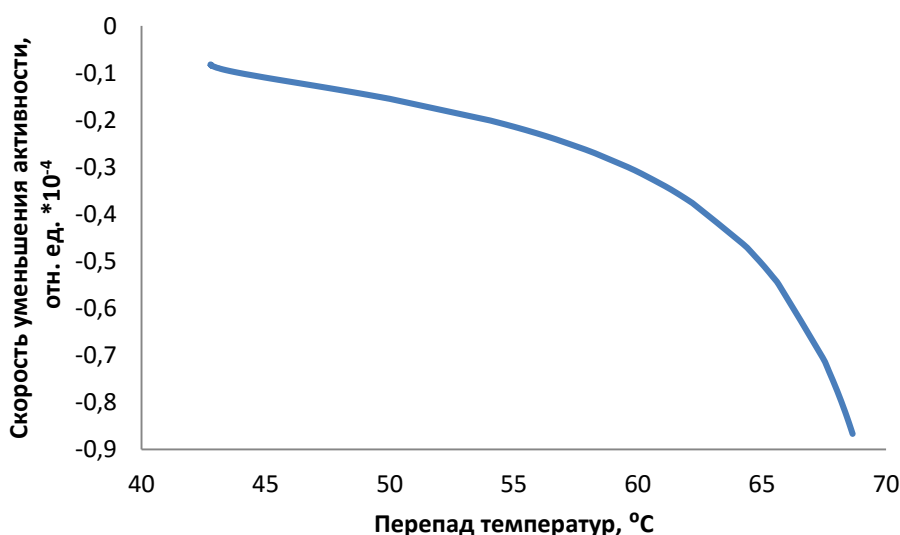


Рисунок 19 – Зависимость скорости уменьшения активности катализатора от перепада температур

Задавая начальные технологические параметры и начальные значения активности, можно рассчитать значение активности каждого слоя катализатора на любой день компании и спрогнозировать срок службы катализатора.

Таким образом, падение активности Zn-Cu-Al-катализатора в зависимости от перепада температур описывается следующими уравнениями:

$$\begin{cases} 2,78 \cdot 10^{-4} - 1,33 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta T_{\text{слоя}} + 1,77 \cdot 10^{-7} \cdot \Delta T_{\text{слоя}}^2 & \text{при } \Delta T_{\text{слоя}} \leq 53 \text{ } ^\circ\text{C} \\ 3,57 - 1,36 \cdot 10^{-4} \cdot \Delta T_{\text{слоя}} + 1,31 \cdot 10^{-6} \cdot \Delta T_{\text{слоя}}^2 & \text{при } 53 < \Delta T_{\text{слоя}} \leq 58 \text{ } ^\circ\text{C} \\ 2,00 \cdot 10^{-2} - 6,94 \cdot 10^{-4} \cdot \Delta T_{\text{слоя}} + 6,04 \cdot 10^{-6} \cdot \Delta T_{\text{слоя}}^2 & \text{при } 58 < \Delta T_{\text{слоя}} \leq 62 \text{ } ^\circ\text{C} \\ 1,53 \cdot 10^{-1} - 4,94 \cdot 10^{-3} \cdot \Delta T_{\text{слоя}} + 4,00 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta T_{\text{слоя}}^2 & \text{при } \Delta T_{\text{слоя}} > 62 \text{ } ^\circ\text{C} \end{cases} \quad (3.30)$$

### 3.5 Результаты исследования процесса синтеза метанола на математической модели

При расчетах на математической модели использовался типовой состав сырья, использованный при проектировании установки «М-750» ОАО «Сибметахим», приведенный в таблице 4.

Таблица 4 - Исходные данные при расчете

№	1	2	3	4	5	6	7	8
Вещество	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Диметиловый эфир	H <sub>2</sub> O	Метанол
Концентрация, мольн. %	3,069	2,000	82,483	0,917	10,967	0,012	0,077	0,475

#### 3.5.1. Исследование зависимости изменения скоростей реакций по длине реактора

На основании полученных данных показана зависимость изменения скоростей реакций по длине реактора.

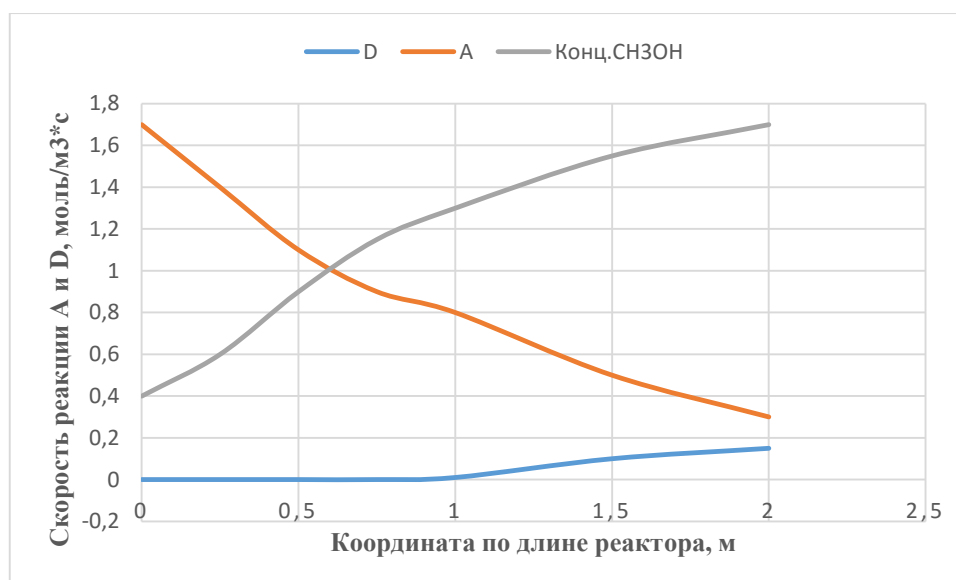


Рисунок 20 - Изменение скоростей реакций (A) и (D) по координате длины реактора при значении линейной скорости  $U=0,1$  м/с.

Рисунок 20 свидетельствует о том, что скорости реакции гидрирования СО и реакции синтеза диметилового эфира могут быть сопоставимы при больших значениях координат по длине реактора, т.е. фактически при высокой температуре и при высокой концентрации метанола.

Синтез диметилового эфира протекает со значительной скоростью только тогда, когда накапливается значительное количество метанола.

Можно прогнозировать, что до определенных значений координаты по длине реактора содержание метанола будет постоянным, а затем начнет незначительно уменьшаться за счет образования диметилового эфира в побочной реакции.

С повышением температуры содержание метанола в продуктах и соответственно конверсия СО уменьшаются. Чем больше продуктов реакции, тем ниже скорость реакции конверсии монооксида углерода.

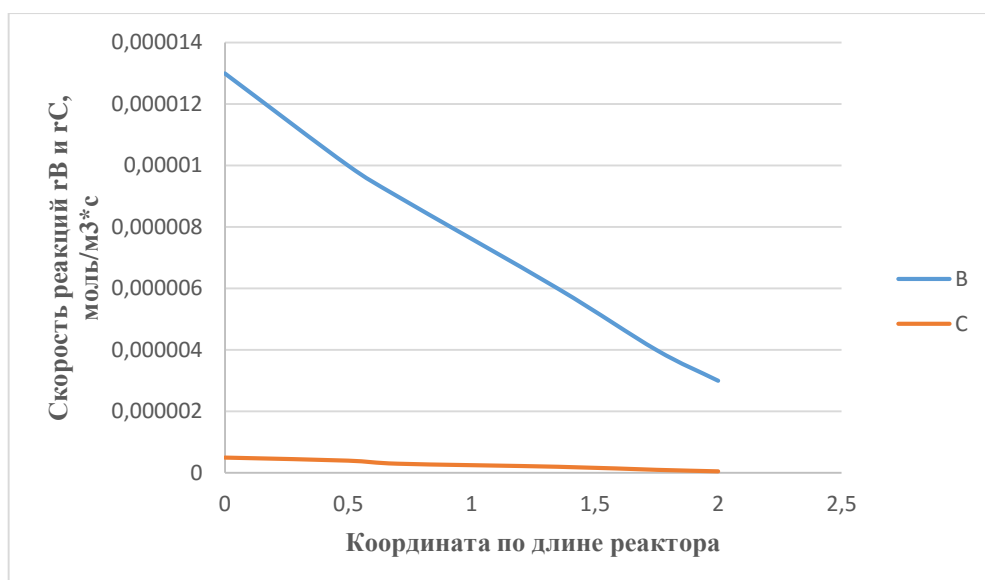


Рисунок 21 - Зависимость скоростей реакций (B), (C) от координаты по длине реактора.

Разница между скоростями реакций образования метанола А и С составляет приблизительно 5 порядков. Исходя из рисунков 11 и 12 видно, что реакции (B) и (D) существенно не влияют на процесс синтеза метанола. Очевидно, что скорость реакции (C) уменьшается с ростом содержания метанола аналогично скорости реакции (A), причем видно, что роль диоксида углерода в образовании метанола минимальна. Но этой реакцией нельзя пренебречь, так как диоксид углерода помогает активировать реакцию получения метанола из монооксида углерода [5].

Углекислый газ влияет на поверхностный механизм протекания реакции, так как катализатор без добавления  $\text{CO}_2$  не достаточно активен. За счет реакции (B) происходит перераспределение между оксидами углерода, причем так как скорость падает, следовательно, достигается равновесное содержание  $\text{CO}$ , достаточное для участия  $\text{CO}$  в реакции (A).

### 3.5.2. Исследование влияния скорости движения сырья на выход метанола

Для исследования зависимости скорости движения сырья на выход метанола линейную скорость движения сырья изменяли в интервале от 0,2 до 2 м/с. Результаты показали, что увеличение времени контакта приведёт к увеличению выхода метанола (таблица 5).

Таблица 5 - Зависимость выхода метанола от изменения линейной скорости движения сырья

Значение линейной скорости	Объемный расход	Концентрация метанола на выходе	Массовый расход метанола
м/с	нм <sup>3</sup> /час	мольн. %	кг/ч
0, 2	2000	1, 123	29
0, 4	4000	0, 846	44
0, 6	6000	0, 735	57, 4
0, 8	8000	0, 675	70, 3
1	10000	0, 637	83, 1
1, 2	12000	0, 611	95, 7
1,4	14000	0, 593	108, 3
1, 6	16000	0, 579	120, 9
1, 8	18000	0, 567	133, 4
2	20000	0, 558	145, 9

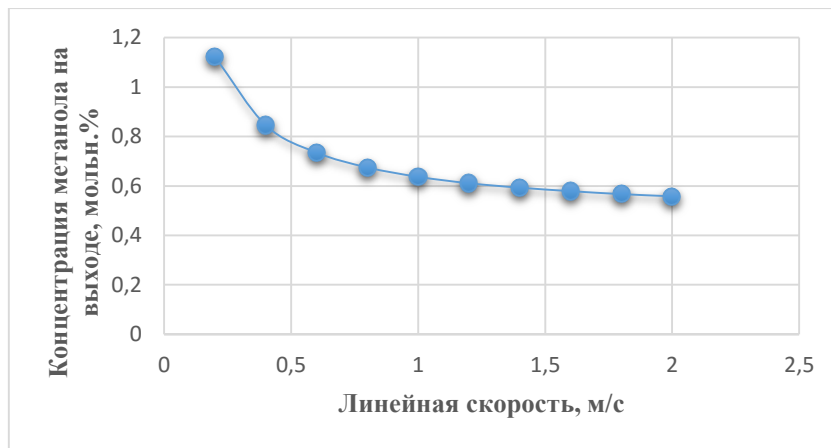


Рисунок 22 - Зависимость концентрации метанола на выходе из реактора при увеличении линейной скорости движения сырья ( $T_{\text{выхода}}=220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $P=6,5\text{ МПа}$ ; объемный расход =  $800000\text{ нм}^3/\text{час}$ , содержание метанола на входе =  $0,475\text{ мольн.}\%$ , координата длины реактора =  $1,6\text{ м}$ ).

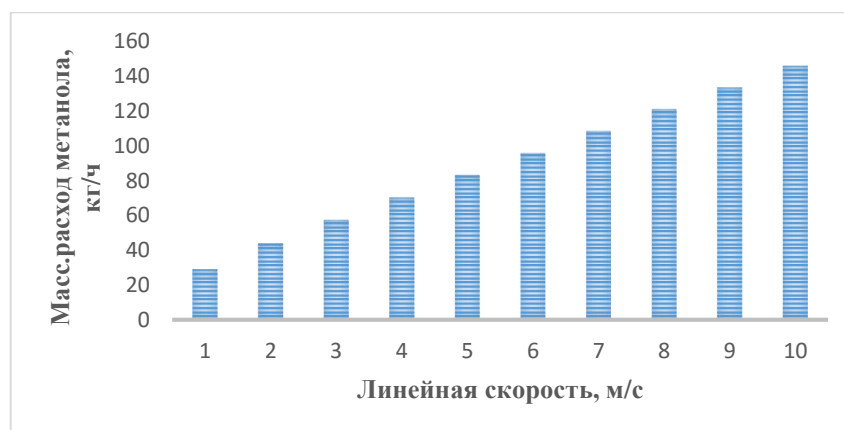


Рисунок 23 - Зависимость выхода метанола при увеличении линейной скорости движения сырья в реакторе. ( $T_{\text{выхода}}=220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $P=6,5\text{ МПа}$ ; объемный расход на входе =  $800000\text{ нм}^3/\text{час}$ ; содержание метанола на входе =  $5084,2\text{ кг/ч}$ ; координата длины реактора =  $1,6\text{ м}$ ).

Из рисунков 22, 23 следует, что чем выше скорость сырья в реакторе, тем ниже концентрация метанола в смеси, однако, массовый расход метанола из реактора возрастает. Это объясняется тем, что большему значению линейной скорости соответствует большее значение объемного расхода (при неизменном значении площади поперечного сечения реактора), а значит и массового расхода газосырьевой смеси. При малых скоростях, из-за

увеличения времени контакта, повышается содержание метанола, но не его абсолютный выход. Все это характеризует синтез метанола как высокоскоростной процесс. Гипотетически в области больших скоростей (выше 5-6 м/с) мы будем получать максимально возможное количество метанола.

В исходных данных объемный расход не является заданной величиной. Поэтому, эта характеристика меняется пропорционально линейной скорости движения сырья в реакторе, считая диаметр конструкции постоянным. В проведенном расчете сочетание линейной скорости сырья и объемного расхода соответствует цилиндрическому реакционному аппарату диаметром около 1,9 м.

### 3.5.3 Исследование влияния состава сырья на выход метанола

Для исследования влияния составов сырья при постоянной температуре, на выход метанола и воды, изменяют значения состава сырья.

Таблица 6 – Варьирование составов сырья

Название / Вещество	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Диметиловы й эфир	H <sub>2</sub> O	Метано л	Сумм а
Исходны й вариант	3, 06 9	2	82, 48 3	0, 91 7	10, 967	0,012	0, 077	0,475	100
Миниму м оксидов углерода	1	1	85, 48	1	11	0,01	0, 01	0,5	100



Минимум водорода	3	2	75	5	14,48	0,01	0,01	0,5	100
Высокий расход метанола в реактор	3	2	85,5	1	6,44	0,01	0,05	2	100
Низкое содержание целевых компонентов синтеза-газа	1	1	75	5	17,48	0,01	0,01	0,5	100

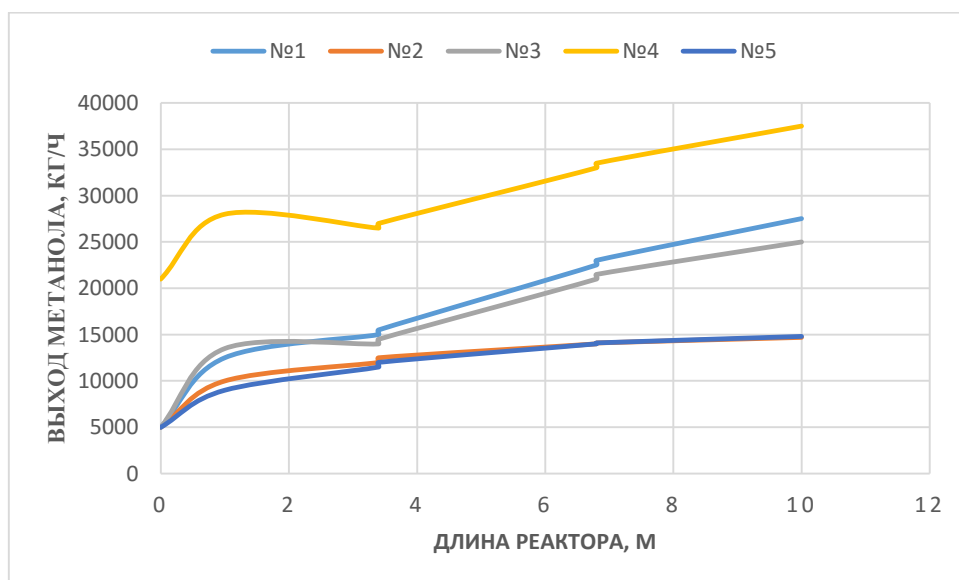


Рисунок 24 - Зависимость массового расхода метанола по длине реактора для разных составов сырья.

Из рисунка 24 видно, что максимальный выход метанола наблюдается для состава сырья №4, в котором и так уже присутствует большое количество

метанола. Логично, что чем больше метанола в исходной смеси, тем больше его на выходе.

Остальные кривые рассматриваются с одной и той же концентрацией метанола, но варьируются составы других компонентов смеси, поступающей в реактор. Рисунок 24 показывает, что кривые составов сырья №2 и №5 практически совпадают. Это свидетельствует о том, что при низком содержании оксидов углерода, концентрация водорода не влияет на конечный выход метанола. В то же время, незначительное количество монооксида и диоксида углерода существенно снижает расход метанола.

В случае кривых для составов сырья №1 и №3, где содержание CO и CO<sub>2</sub> одинаковое, концентрация водорода в смеси влияет на выход метанола.

Из графического изображения следует, что для получения максимально возможного выхода метанола необходимо достаточное количество целевых компонентов. При этом концентрация метанола в сырье не должна превышать заданного значения промышленных данных, так как при накоплении метанола, увеличится скорость побочной реакции, следовательно, в этом случае будет больше образовываться диметилового эфира.

Таблица 7 - Соотношение выхода метанола и воды на выходе из реактора

Состав сырья	Расход метанола	Расход воды	Соотношение Метанол:Вода
№	кг/ч	кг/ч	
1	27429, 40	2502, 90	11:1
2	14627, 50	691, 60	21:1
3	25183, 80	2397, 90	11:1
4	38452, 70	3717, 10	10:1
5	14717, 50	566, 30	26:1

Данные рассуждения о таблице 7 подтверждает графическое изображение 24. Оптимальным соотношением метанола и воды на выходе из

реактора является соотношение для состава сырья №1, так как, во-первых, наблюдается максимальный расход метанола в сравнении с другими вариантами (исключая состав сырья №4), во-вторых, данную смесь проще разделить на чистые компоненты. Чем больше метанола и меньше воды, тем легче получить чистый метанол из метанола-сырца.

### 3.6 Выводы

В результате настоящей работы были определены следующие закономерности:

1) При исследовании влияния скорости движения сырья в реакторе от выхода метанола, было установлено, что чем выше скорость сырья в реакторе, тем ниже концентрация метанола в смеси, однако, массовый расход метанола из реактора возрастает. Это объясняется тем, что большему значению линейной скорости соответствует большее значение объемного расхода, а значит и массового расхода газосырьевой смеси. При малых скоростях, из-за увеличения времени контакта, повышается содержание метанола, но не его абсолютных выход. Все это характеризует синтез метанола как высокоскоростной процесс. В расчетах использовалась линейная скорость, равная 0,1 м/с, которая использовалась во всех расчетах.

2) При исследовании зависимости скорости движения сырья на выход метанола линейную скорость движения сырья изменяли в интервале от 0,2 до 2 м/с. Результаты показали, что увеличение времени контакта приведёт к увеличению выхода метанола. Чем выше скорость сырья в реакторе, тем ниже концентрация метанола в смеси, однако, массовый расход метанола из реактора возрастает. Это объясняется тем, что большему значению линейной скорости соответствует большее значение объемного расхода (при неизменном значении площади поперечного сечения реактора), а значит и массового расхода газосырьевой смеси. При малых скоростях, из-за увеличения времени контакта, повышается содержание метанола, но не его абсолютный выход. Все это характеризует синтез метанола как высокоскоростной процесс. Гипотетически в области больших скоростей (выше 5-6 м/с) мы будем получать максимально возможное количество метанола.

3) При изменении состава сырья стало очевидным, что для получения максимально возможного выхода метанола необходимо достаточное количество целевых компонентов. При этом концентрация метанола в сырье не должна превышать заданного значения промышленных данных, так как при накоплении метанола, увеличится скорость побочной реакции, следовательно, в этом случае будет больше образовываться диметилового эфира. Оптимальным соотношением метанола и воды на выходе из реактора является соотношение 11:1, так как чем больше метанола и меньше воды в смеси, тем легче получить чистый метанол из метанола-сырца.

При исследовании режимов работы установки синтеза метанола было подтверждено, что проектные данные с установки «М-750» ОАО «Сибметакхим» (исходные) являются наиболее эффективными для получения максимально возможного выхода метанола и экономического ведения процесса.

## Заключение

В данной работе в первой главе были рассмотрены физико-химические основы процесса синтеза метанола (термодинамика, катализаторы, кинетика, влияние параметров). Также в данной главе приведены разработанные до настоящего времени в России и за рубежом кинетические модели процесса. Рассмотрено влияние температуры, давления, скорости циркуляции и изменение состава сырья на процесс.

Во второй главе описаны основные достоинства и недостатки применяемых технологических схем и реакторов по метанолу.

Третья глава посвящена экспериментальной части работы. Поставлена задача исследования, изучена установка «М-750» ООО «Сибметакхим», с которой были использованы проектные данные.

На основании данной кинетической модели была создана математическая модель процесса синтеза метанола. Математическая модель описывает процесс на Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе. Так же математическая модель позволяет определить зависимость молярных концентраций исходных веществ и продуктов от координаты по длине реактора при прочих различных параметрах (температура, давление, объемный расход, составы сырья, конструкция аппарата). Разработанная программа позволяет получать зависимости массовых выходов продуктов при различных технологических условиях.

В результате исследования был выбран состав сырья для наиболее эффективной работы установки и определены оптимальные условия, соответствующие максимально возможному выходу продуктов:

$T=220 \text{ — } 260 \text{ } ^\circ\text{C}$ ;  $P = 6,5 \text{ МПа}$ ; количество полок - 4; соотношение метанол : вода =11:1.

Предложенные в настоящем исследовании условия работы установки низкотемпературного синтеза метанола могут эффективно применяться в метанольной промышленности.

В четвертой главе приведен «Финансовый менеджмент» данного исследования, в котором продуктом рынка является созданная математическая модель для нефтеперерабатывающей отрасли промышленности. Проведя анализ, было получено, что инвестиционный проект считается выгодным, срок окупаемости составит 1,4 месяца, проект считается экономически оправданным.

В пятой главе рассмотрена «Социальная ответственность», целью которой является решение правовых, технических и организационных вопросов, связанных с обеспечением безопасных условий труда при работе с персональным компьютером.

## Список используемой литературы

1. Электронный Интернет-ресурс. Исследование промышленного синтеза метанола и мирового рынка метанола.  
[http://bibliofond.ru/download\\_list.aspx?id=521199](http://bibliofond.ru/download_list.aspx?id=521199).
2. Рабочая инструкция № 39-01-p2, аппаратчику синтеза метанола 6, 5, 4 разряда отделения синтеза и перегонки производства метанола.
3. Электронный Интернет-ресурс.  
[http://www.newchemistry.ru/letter.php?n\\_id=883](http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=883)
4. Статья Марии Костюковой “Найден катализатор для получения метанола из воздуха” от 22.04.2009г. Источник: Nanonewsnet.ru
5. Статья Сазонова И.В. “Катализаторы синтеза метанола” от 2009г.
6. Graaf G.H., Stamhuis E.J., Beenackersz A.A. Kinetics of low-pressure methanol synthesis // Chemical Engineering Science. 1988. – Vol. 43. – № 12. – P. 3185–3195.
7. Klier K., Chatikavanij V. Herman R.G. Catalytic synthesis of methanol from CO/H<sub>2</sub> // J. Catal. – 1982. – Vol. 74. – P. 343–360.
8. Seyfert W., Luft G. Untersuchungen zur Methanolsynthese im Mitteldruckbereich // Chemie-Ingr-Techn. – 1985. – Vol. 57. – P. 482–483.
9. Villa P., Forzatti P., Buzzi-Ferraris G. Synthesis of alcohols from carbon oxides and hydrogen // Ind. Engng Chem. Process Des. Dev. – 1985. – Vol. 24. – P. 12–19.
10. Graaf G.H., Stamhuis E.J., Beenackersz A.A. Kinetics of low-pressure methanol synthesis // Chemical Engineering Science. 1988. – V. 43. – № 12. – P. 3185–3195.
11. Караваев М.М., Мастеров А.П. Производство метанола. – М.:Химия, 1973. – 160 с.
12. Кузнецов В.Д., Шуб В.С., Темкин М.И. Кинетика синтеза метанола и гидролиза метанола на медьсодержащем катализаторе.



- (1.Экспериментальные результаты) // Кинетика и катализ. – 1984. – Т. 25. – №3. – С. 606–613.
13. Шуб В.С., Кузнецов В.Д., Иванова Р.А., Снаговский Ю.С., Темкин М.И. Кинетика синтеза метанола на медьсодержащем катализаторе // Кинетика и катализ. – 1985. – Т. 26. – №2. – С. 349–355.
14. Розовский А.Я., Лин Г.И. Теоретические основы процесса синтеза метанола. – М.:Химия, 1990. – 272 с.
15. Электронный Интернет-ресурс. Технологическая схема установки производства метанола под давлением 5 МПа.  
<http://vector-study.ru/library/tehnology/shema/metanol-5mpa.html>
16. Электронный Интернет-ресурс. Синтез метанола.  
[http://chemanalytica.com/book/novyuy\\_spravochnik\\_khimika\\_i\\_tekhnologa/06\\_syre\\_i\\_produkty\\_promyshlennosti\\_organicheskikh\\_i\\_neorganicheskikh\\_veshchestv\\_chast\\_II/5027](http://chemanalytica.com/book/novyuy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/06_syre_i_produkty_promyshlennosti_organicheskikh_i_neorganicheskikh_veshchestv_chast_II/5027).
17. Электронный Интернет-ресурс. Реакторы для синтеза метанола при высоком давлении.  
<http://e-him.ru/?page=dynamic&section=49&article=530>
18. Электронный Интернет-ресурс. Реакторы для синтеза метанола при низком давлении.  
<http://e-him.ru/?page=dynamic&section=49&article=531>
19. Караваев М.М., Леонов В.Е., Попов И.Г., Шепелев Е.Т. Технология синтетического метанола. – М.:Химия, 1984. – 240 с.
20. Graaf, G.H., Scholtens H., Stamhuis E.J. Intra-particle diffusion limitations in low-pressure methanol synthesis // Chemical Engineering Science. – 1990. – V. 45. – №. 4. – P. 773–783.
21. Патент EP CN20088104649 20080818, 2010.
22. Плаченков Т.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. – Л.:Химия. – 1988. – 176 с.
23. Новиков А.А. Прикладная кинетика процессов на основе синтез-газа. – Томск: Изд-во Том. ун-та, – 2001. – 156 с.

24. Гаврикова Н.А., Тухватулина Л.Р., Видяев И.Г. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение, Издательство Томского политехнического университета, 2014 год.
25. Генеральное соглашение между общероссийскими объединениями профсоюзов, общероссийскими объединениями работодателей и Правительством Российской Федерации на 2014 - 2016 годы
26. ГОСТ 12.0.009-2009 «Система управления охраной труда на малых предприятиях. Требования и рекомендации по применению»
27. Трудовой кодекс Российской Федерации, статья 209
28. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-2003 «Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы»
29. Приложение 7 к СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03
30. Юрьев Е.М., Попок Е.В. Исследование синтеза метанола на моделирующей программе // Издательство Томского политехнического университета. – 2011 г.