

На правах рукописи

Коваль Павел Иванович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ
КРУПНОТОННАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА МЕТАНОЛА**

02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Томск – 1997г.

Работа выполнена в Томском политехническом университете

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор

Кравцов А.В.

Консультант

кандидат технических наук, доцент

Новиков А.А.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор

Лопатинский В.П.

кандидат технических наук

Днепровский С.Н.

Ведущая организация: Томский государственный университет.

Защита диссертации состоится 2 июля 1997 г. в 14 часов на заседании
диссертационного совета Д 003.68.01 в Институте химии нефти СО РАН

Автореферат разослан 27 мая 1997 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

Т.А.Сагаченко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Метанол является одним из основных полупродуктов нефте - и газопереработки, источником большого количества ценных химических веществ. Наиболее эффективными установками по производству метанола являются агрегаты М-750, способные работать практически с максимальной, термодинамически разрешенной производительностью. Эксплуатация подобных установок связана с решением проблем надежности их работы, оптимальности технологического режима, его коррекции при изменении нагрузки, состава сырья, активности катализатора. В современных условиях наиболее эффективное решение проблем технологического сопровождения и совершенствования производства метанола - это создание компьютерных комплексов на основе иерархических математических моделей основных процессов.

Компьютерный анализ технологии конверсии природного газа и синтеза метанола является основой современных методов оптимизации процессов, поиска путей реконструкции производства.

Таким образом, целью данной работы является физико-химический анализ промышленной технологии получения метанола на основе природного газа и формирование на этой основе детерминированных математических моделей и компьютерных комплексов, позволяющих проводить совместный оперативный анализ технологии конверсии природного газа и синтеза метанола с выработкой рекомендаций по оптимальному ведению процесса.

Научная новизна работы. Сформированы иерархические детерминированные математические модели получения метанола на основе природного газа. Это позволило реализовать подход к производству метанола как к единой химико-технологической системе (ХТС) и провести ее компьютерный анализ и оптимизацию.

Модифицированы методики термодинамических расчетов процессов конверсии и синтеза метанола. Разработаны эффективные алгоритмы компьютерных расчетов: мольного объема газовой смеси по уравнению Редлиха - Квонга, равновесного состава в системе синтеза метанола. Впервые проведен совместный компьютерный термодинамический анализ печи конверсии природного газа и циркуляционной схемы синтеза метанола. Исследовано влияние технологических параметров на термодинамический выход и состав метанола – сырца.

Проведена дискриминация гипотез механизма синтеза метанола и осуществлен выбор адекватной кинетической модели. Показано, что в условиях промышленного синтеза метанола кинетика процесса практически с одинаковой точностью может быть описана моделями, базирующихся на различных схемах механизма.

Проанализирована кинетика горения природных газов и сделан вывод о возможности описания процесса горения через мгновенное сгорание топливной смеси с адиабатическим разогревом и последующим интенсивным нагревом труб дымовыми газами.

Проведен совместный анализ и оптимизация процессов конверсии природного газа и синтеза метанола. Впервые показано, что увеличение нагрузки по природному газу является одним из эффективных способов оптимизации производства. Получены количественные оценки влияния температурного профиля по реакторам на выход метанола, влияние состава и расхода исходного сырья и топливного природного газа на содержание остаточного метана в конвертированном газе и на эффективность ХТС синтеза метанола в целом.

Практическая ценность. Сформированные в ходе выполнения работы детерминированные математические модели и основанные на них компьютерные программы внедрены и активно используются на заводе «Метанол» ОАО «ТНХК» для оптимизации технологического режима и анализа вариантов реконструкции технологической схемы производства метанола, обучения обслуживающего персонала. Разработанные компьютерные комплексы могут быть использованы для анализа производств с аналогичной технологией.

Апробация работы. Основные результаты, изложенные в диссертации, обсуждались на научных семинарах кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета, на 8, 9 и 10 отраслевых совещаниях «Проблемы и перспективы развития ТНХК» (г. Томск, 1994 - 96гг.), на международной научной конференции «Химреактор-13» (г. Новосибирск, 1996 г.), на 2 сибирском конгрессе по прикладной и индустриальной математике (ИНПРИМ-96) (г. Новосибирск, 1996 г.), на научно-практической конференций, посвященной 100-летию ТПУ (г. Томск, 1996 г.)

Публикации. Основные результаты работы изложены в 17 работах.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и выводов. Работа изложена на 155 машинописных страницах, содержит 40 рисунков и список литературы, включающих 90 наименований публикаций отечественных и зарубежных авторов

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность темы данной диссертационной работы и дана краткая аннотация.

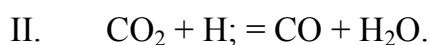
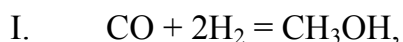
В первой главе содержится анализ публикаций, касающихся вопросов моделирования и оптимизации процессов конверсии природного газа и синтеза метанола.

Методика разработки математических детерминированных моделей достаточно отработана: при построении модели учитываются особенности каждой составляющей процесса: термодинамики, кинетики, внешней и внутренней диффузии, массо- и теплопереноса. В литературном обзоре приведены расчетные формулы некоторых физико-химических свойств веществ, констант равновесия и скорости основных реакций, методики учета внутренней диффузии, уравнения описания реакционных устройств в целом, результаты экспериментальных исследований, которые можно использовать для построения моделей печи конверсии и реактора синтеза метанола. Несмотря на то, что моделированию этих процессов посвящено много работ, некоторые вопросы: учет неидеальности газовой смеси, исследование теплового режима в радиантной камере печи конверсии и др.- потребовали дополнительного рассмотрения.

Рассмотрены пути совершенствования технологии получения метанола из природного газа: конструкции новых реакторов, результаты экономического анализа крупнотоннажных производств.

Вторая глава посвящена термодинамическому анализу процесса низкотемпературного синтеза метанола на проточно-циркуляционной установке и перспективной технологической схеме с реактором предкатализа.

В ходе термодинамического анализа было предположено (в соответствии с методикой), что в системе протекают две линейно-независимые реакции:



На основе литературных данных была выбрана методика расчета констант равновесия этих реакций, подобраны уравнения для расчета стандартных констант равновесия.

Поскольку в литературе нет точных рекомендаций, каким методом следует рассчитывать коэффициенты фугитивности компонентов газовой смеси в процессе синтеза метанола, был проведен сравнительный анализ различных методов:

1) метод приведенных состояний (Ньютона -Доджа),

2) метод расчета коэффициента фугитивности чистого вещества по определению с использованием уравнения состояния Редлиха-Квонга (выбор именно этого уравнения состояния обусловлен тем, что оно считается лучшим двухпараметрическим уравнением).

3) метод расчета коэффициента фугитивности газа - компонента газовой смеси - с использованием уравнения состояния Редлиха-Квонга.

Для нахождения коэффициента фугитивности газа требуется предварительно определить мольный объем газа по уравнению Редлиха - Квонга. Нахождение объема осуществлялось методом Ньютона.

Для выбора начального приближения была разработана следующая методика:

а) Расчет $V = \frac{R \cdot T}{P}$ (1)

б) Если температура газа выше критической, то изотерма не имеет перегибов, так как газ в этих условиях не конденсируется, и объем газа сразу находится по уравнению Ньютона.

в) Если температура газа ниже критической, то требуется найти объем, соответствующий точке экстремума изотермы по итерационной формуле.

$$V^{k+1} = \frac{a}{R \cdot T \cdot \sqrt{T}} \cdot \left(2 + \frac{b}{V^k}\right) \cdot \left(\frac{V^k - b}{V^k + b}\right)^2 \quad (2)$$

полученной из условия $P'(V)=0$

г) Если давление, соответствующее этому объему меньше заданного P^0 , то газ находится в жидком состоянии и определить коэффициент фугитивности газа невозможно, а если больше - то в газообразном, и можно вести расчет по формуле Ньютона.

Для CO , CO_2 , H_2 методом приведенных состояний по диаграммам, приведенным в [1], для условий синтеза при низких температурах подобраны следующие зависимости:

$$\gamma_{\text{CO}} = 1 - 0.017 \cdot \pi \quad (3)$$

$$\gamma_{\text{CO}_2} = 1 + ((0.27 \cdot \tau - 0.445)/3) \cdot \pi, \quad (4)$$

$$\gamma_{\text{H}_2} = 1. \quad (5)$$

где τ , π - приведенные температура и давление соответствующих газов.

Расчеты с использованием всех методов дают приблизительно одинаковые результаты и показывают, что коэффициенты фугитивности этих компонентов: CO , CO_2 , H_2 - близки к 1. Напротив, для метанола и воды эти значения сильно отличаются.

Отмечено, что метод приведенных состояний дает заниженные значения коэффициентов фугитивности метанола и воды при $\tau < 0.9$, что является условием применимости этого метода, и что согласуется с расчетами других авторов. Также и вторым методом при высоких давлениях нельзя рассчитать коэффициент фугитивности, так как в этих условиях чистые метанол и вода находятся в жидком состоянии. В дальнейшем при расчетах был использован третий метод.

В данной работе был разработан метод расчета равновесного состава в системе синтеза метанола. Порядок расчета x и y - химических переменных реакций I и II следующий.

1. Расчет коэффициентов $a, b, c, d, e, a_1, b_1, c_1, x_a, x_b, x_c$ по известному составу газовой смеси (m_i) и константам равновесия реакций I и II.

$$a = 1 - K_2 \quad (6)$$

$$b = m_1 + m_3 + K_2 \cdot (m_2 + m_3) \quad (7)$$

$$c = m_1 \cdot m_3 + K_2 \cdot m_2 \cdot m_3 \quad (8)$$

$$d = 1 + 2 \cdot K_2 \quad (9)$$

$$e = m_3 - 2 \cdot K_2 \cdot m_2 \quad (10)$$

$$a_1 = a/d \quad (11)$$

$$b_1 = (b - a_1 \cdot e)/d \quad (12)$$

$$c_1 = c - b_1 \cdot e/d \quad (13)$$

$$x_a = m_2 \quad (14)$$

$$x_b = \frac{m_3 - 2 \cdot m_1}{3} \quad (15)$$

$$x_c = -m_3 \quad (16)$$

2. Если $c_1=0$, то $x=x_b$, а y находят из первого уравнения системы

$$\begin{cases} f(x) = \frac{(m_3 + y) \cdot (M - 2 \cdot y)}{(m_1 - y + x) \cdot (m_3 - 2 \cdot y - x)^2} - K_1, \\ y = \frac{(m_1 + x) \cdot (m_3 + x) - K_2 \cdot (m_3 - x) \cdot (m_2 - x)}{m_3 + x - 2 \cdot K_2 \cdot (m_2 - x)}. \end{cases} \quad (17)$$

и расчет оканчивается. Если нет, переходят к п. 3.

3. Нахождение границ исходного интервала. Если $a>0$, то

$$x_1 = \max \left(\frac{-(b + m_4 \cdot d) \pm \sqrt{(b + m_4 \cdot d)^2 - 4 \cdot a \cdot (c + m_4 \cdot e)}}{2 \cdot a} \right) \quad (18)$$

если $a=0$, то

$$x_1 = -\frac{c + m_4 \cdot e}{b + m_4 \cdot d} \quad (19)$$

если $a<0$, то

$$x_1 = \min \left(\frac{-(b + m_4 \cdot d) \pm \sqrt{(b + m_4 \cdot d)^2 - 4 \cdot a \cdot (c + m_4 \cdot e)}}{2 \cdot a} \right) \quad (20)$$

4. Если $x_b > x_a$, то $x_2 = x_a$ если $x_b < x_c$, то $x_2 = x_c$ иначе $x_2 = x_b$.

5. Поскольку $f(x_1) < 0$, а $f(x_2) > 0$ можно искать x методом половинного деления по уравнениям системы (17). После нахождения x с требуемой точностью, можно уточнить y по первому уравнению системы (17).

В этом же разделе приводится модель сепаратора.

С помощью разработанных алгоритмов получены количественные оценки влияния температуры и давления в реакторах и сепараторе, скорости циркуляции синтез-газа на равновесный выход метанола. Показано, что реальный выход метанола близок к равновесному.

В третьей главе содержатся результаты формирования иерархических математических моделей основных аппаратов производства метанола: печи конверсии природного газа и реактора синтеза метанола.

ПЕЧЬ КОНВЕРСИИ.

Термодинамика. По результатам анализа литературных данных подобраны уравнения для расчета стандартных констант равновесия реакций конверсии метана, этана и оксида углерода. Расчеты показали, что рассчитанные по этим уравнениям значения близки к приведенным в литературе. Для учета неидеальности смеси были оценены константы равновесия, выраженные через коэффициенты фугитивности. В исследуемом диапазоне температур (500 - 1000 °C) их значения близки к 1, что согласуется с уравнениями, приводимыми в литературе. В связи с этим при дальнейших расчетах поправка на неидеальность не учитывалась. По определенным константам равновесия был рассчитан равновесный состав реакционной смеси при различных температурах и давлении 20 атм. Было также проанализировано влияние добавок CO_2 и C_2H_6 на глубину протекания процесса конверсии. Отмечено, что добавка CO_2 значительно (в 2 раза) уменьшает равновесное содержание метана в конвертированном газе. Добавка C_2H_6 также уменьшает содержание метана. Термодинамические расчеты также показали, что равновесное содержание этана очень низко (меньше тысячной доли процента), и в дальнейших расчетах реакции конверсии гомологов метана считались необратимыми. Анализ проектных данных для свежего катализатора показывает, что состав конвертированного газа близок к равновесному.

Кинетика конверсии природного газа. Как показал анализ литературы, для описания кинетики процесса конверсии предложено много различных уравнений. Из них для дальнейших расчетов выбрано уравнение.

$$w = \frac{k_1 \cdot P_{CH_4} \cdot P_{H_2O} \cdot \left(1 - \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}}\right)}{\left(P_{H_2O} + L_1 \cdot P_{H_2}^2 + L_2 \cdot P_{H_2}^3\right) \cdot \left(1 - K_s \cdot \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)}, \quad (21)$$

представляющее наиболее теоретически и экспериментально обоснованным. В его основе лежит детальный механизм; скорость реакции имеет первый порядок по метану, реакция тормозится водой и водородом, что подтверждается экспериментально.

Кинетика конверсии гомологов метана описывалась псевдогомогенной моделью (реакции необратимые). Реакцию конверсии СО считали равновесной.

Влияние внутренней диффузии. Влияние внутренней диффузии на скорость процесса конверсии учитывалось через степень использования внутренней поверхности зерна, работающего в изотермических условиях. Поскольку скорость реакции конверсии имеет первый порядок по метану, коэффициент диффузии считали равным коэффициенту диффузии метана.

Горение природного газа. При выборе математического описания радиантной камеры печи конверсии была проанализирована кинетика горения топливных газов с целью определения максимально возможной длины зоны горения. Для упрощения расчетов предполагалось, что газовый поток, вытекая из горелки, движется далее, не расширяясь (т.е. сечение потока равно сечению горелки), режиме вытеснения, а также что горение протекает при постоянной температуре. Кинетическая модель горения была составлена на основе реакций, приводимых в литературе.

Исходные данные были близки к проектным данным. Расчеты показали, что при температуре выше 1200°C, фронт горения составляет менее 20 см, поэтому при дальнейших расчетах предполагалось, что сгорание природного газа происходит мгновенно (адиабатический разогрев составляет -2200°C), а нагрев реакционных труб осуществляется дымовыми газами.

Отмеченные при расчетах "всплески" концентраций радикалов: Н, ОН, О - в момент окончания горения метана действительно могут иметь место, поскольку метан, при окислении которого они выделяются и начало окисления которого они инициируют, горит быстрее, чем водород.

Теплообмен. Для расчета переноса тепла через стенки труб печи конверсии использовалось уравнение теплопереноса через плоскую стенку, поскольку отношение внешнего диаметра трубы к внутреннему меньше 2. Коэффициенты теплопередачи от дымовых газов к стенке трубы (α_r) и от стенке трубы к конвертированному газу (α_k) рассчитывались по зависимостям критерия Нуссельта от критерия Рейнольдса. При движении дымовых газов в коффинах значение α_r , увеличивается за счет увеличения скорости потока, и температура стенки повышается.

Модель печи конверсии. Оценка гидродинамического режима в радиантной камере печи конверсии показала, что газ движется в турбулентном режиме. Таким образом зависимость состава конвертируемого газа и температур в трубе и в радиантной камере от высоты выражалась в виде системы дифференциальных уравнений, содержащих материальный и тепловой балансы конвертированного газа, тепловой баланс дымовых газов.

СИНТЕЗ МЕТАНОЛА

Общепринятая методика формирования математических детерминированных моделей была использована нами в анализе и оптимизации синтеза метанола.

Кинетика синтеза метанола. Целью кинетического анализа было выявление кинетической модели, наиболее адекватно описывающей экспериментальные данные по синтезу метанола. Были проанализированы различные виды кинетических уравнений.

Анализ моделей, основанных на различных представлениях о механизме синтеза («синтез из СО» и «синтез из СО₂»), показывает, что все они одинаково удовлетворительно описывают экспериментальные данные в рабочем интервале изменения концентраций компонентов и могут быть использованы в инженерных расчетах.

Влияние внутренней диффузии. Для выяснения влияния температуры на скорость реакции синтеза метанола были проанализированы экспериментальные данные по кинетике синтеза, приводимые в литературе. Получены зависимости влияния внутренней диффузии на скорость реакций.

Модель реактора синтеза. Для описания реактора синтеза метанола была выбрана модель идеального вытеснения, описывающая турбулентный поток в зернистом слое катализатора и включающая уравнения материального и теплового баланса.

В четвертой главе содержатся результаты компьютерного анализа данных по эксплуатации отделений конверсии и синтеза на производстве М - 750 Томского НХК, и рассматриваются пути повышения его эффективности.

Для использования математических моделей печи конверсии и реактора синтеза метанола в компьютерных комплексах требуется уточнение ряда параметров. Так при анализе процесса конверсии настраивались коэффициент активности слоя катализатора (α), коэффициенты теплопереноса от дымовых газов к стенке печи и от стенки печи к конвертируемому газу (C_{Γ} , C_{κ}) и коэффициент гидравлического сопротивления (λ). Подбор параметров модели проводился по совпадению значений состава (варьирование α и константы скорости), давления (λ), температуры конвертированного газа и температуры дымовых газов на выходе печи конверсии (C_{Γ} , C_{κ}). В модели реактора синтеза настраивались коэффициенты активности слоев катализатора. Их значения подбирались по критерию минимума рассогласования реальных и расчетных технологических параметров работы циркуляционного контура: температур на выходе из слоев и составу газа на выходе реакторов. Для настройки параметров были использованы как проектные данные, так и данные реальной эксплуатации.

С помощью построенных детерминированных математических моделей было проведено совершенствование (оптимизация) технологического режима печей конверсии и реакторного блока синтеза метанола.

Задача анализа и оптимизации технологического режима печей конверсии формулировалась следующим образом: минимизировать содержание остаточного метана в синтез - газе для заданного состава и массового потока природного газа в условиях жестких ограничений по максимальной температуре стенки трубы и ресурсам топочного природного газа.

Основной оптимизирующий фактор в этом случае - $G_{\text{тпг}}$ - нагрузка по топливному природному газу. Критерий оптимальности – C_{CH_4} - содержание остаточного метана в конвертированном. Ограничение: максимальная температура стенки (T_{max}) не должна превышать некоторого предельно допустимого значения ($T_{\text{доп}}$).

Тип поставленной задачи однофакторной оптимизации определяет метод ее решения: перебор значений расхода топливного природного газа при фиксированных значениях всех остальных параметров до тех пор, пока максимальная температура стенки не станет равной предельно допустимой.

Результаты расчетов для данных реальной эксплуатации печей конверсии (от 17.10.95) представлены на рис. 1; рекомендуемая нагрузка по топливному природному газу соответствует наименьшему значению C_{CH_4} , при котором максимальная температура стенок труб равна предельно допустимому значению.

Задача оптимизации технологического режима реакторного блока синтеза метанола формулировалась следующим образом: для данного, фиксированного по составу и массовому расходу, потока свежего синтез - газа определить технологические параметры синтеза, при которых выход метанола-сырца $G_{\text{мс}}$ максимален

$$G_{\text{мс}}(P, V_{\text{ц}}, T_{\text{вх}ij}, K, T_{\text{с}}) \Rightarrow \text{MAX}$$

где P - давление в циркуляционном контуре,

$V_{\text{ц}}$ - объемная скорость циркулирующего газа,

$T_{\text{вх}ij}$ - температура на входе в слой j реактора i ,

$j=1, \dots, 4$, $i=1, 2$, функция скорости процесса синтеза и распределения потоков синтез - газа по слоям катализатора,

K - коэффициент распределения потоков между реакторами,

$T_{\text{с}}$ - температура в сепараторе.

В реальных задачах часть этих факторов вводится в группу контролируемых, но не регулируемых параметров: P и $V_{\text{ц}}$, поддерживаемые на значениях, определяемых нагрузкой по исходному синтез-газу. $T_{\text{с}}$ - поддерживаемая на уровне, определяемой работой воздушных холодильников.

Из термодинамического анализа синтеза метанола следует, что для текущей активности катализатора должен существовать оптимальный температурный профиль

Влияние изменения расхода топливного природного газа
на показатели работы печи конверсии
(данные реальной эксплуатации от 17.10.95)

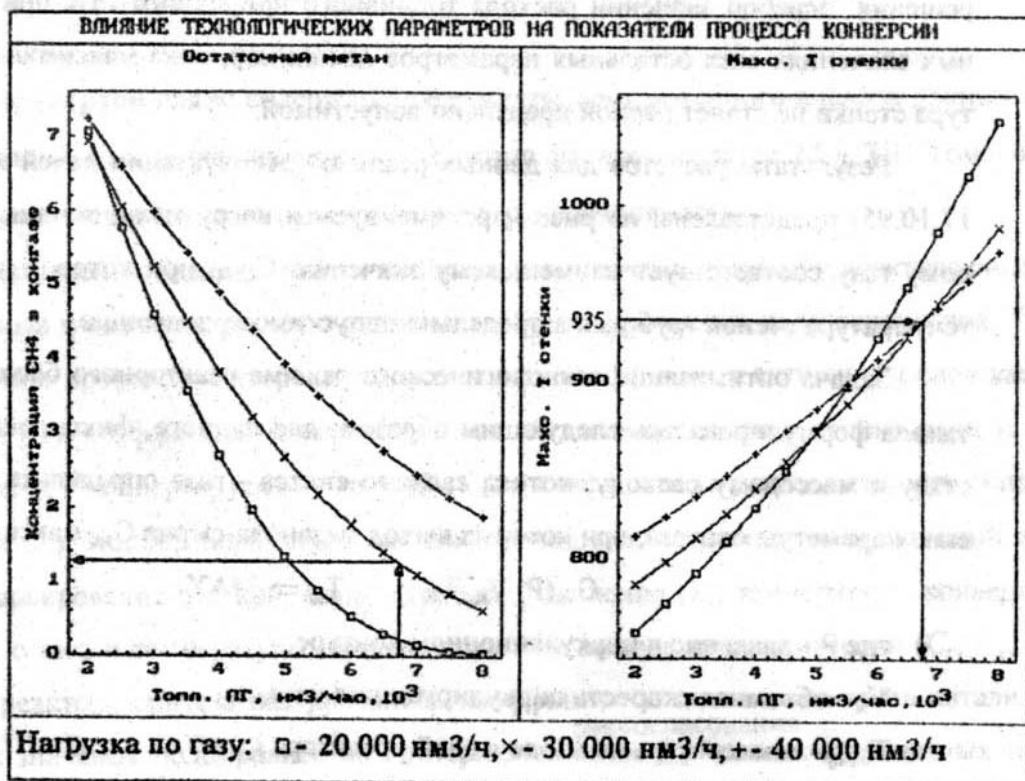


Рис 1.

по слоям катализатора, при котором выход продукта - метанола-сырца - максимален.

Критерий оптимальности - выход метанола - сырца ($G_{\text{CH}_3\text{OH}}$).

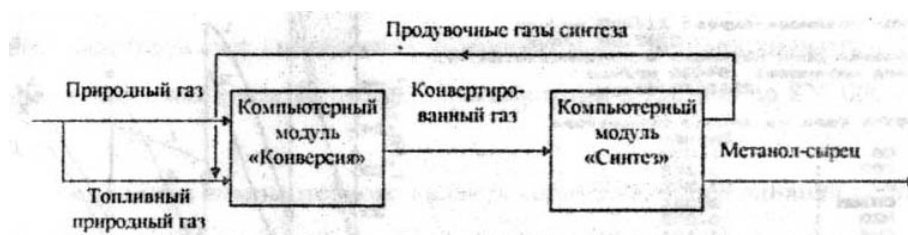
Оптимизирующие факторы: T_{ij} $i=1,2$, $j=1-4$.

Ограничения: $200 < T_{ij} < 270$.

В решении этой многофакторной задачи применена эффективная оптимизационная процедура «нерегулярный симплекс», введенная в виде отдельного блока в компьютерный модуль.

На рис. 2 приведен один из результатов решения оптимизационной задачи на основе данных реальной эксплуатации реакторного блока. Коррекция по результатам компьютерной оптимизации расхода байпасных потоков и изменение, таким образом, T_{ij} позволяет увеличить выход метанола-сырца на 1 325 гк/час, т.е. на 1.2 %.

Производство метанола на основе природного газа - это химико-технологическая схема, состоящая из отделений конверсии природного газа и синтеза метанола, с прямыми связями по свежему синтез - газу и обратными по отдувочным газам синтеза метанола, сжигаемым в межтрубном пространстве печей конверсии и влияющим, таким образом, на показатели их работы.



Основная задача анализа и оптимизации технологии производства метанола в целом формулируется следующим образом: определить технологические параметры работы отделений конверсии и синтеза, соответствующие максимуму выхода метанола на единицу использованного сырья - природного газа, k ,

$$k = G_{\text{мс}} \cdot H_{\text{м}} / (G_{\text{пг}} + G_{\text{тпг}}) \rightarrow \max$$

где

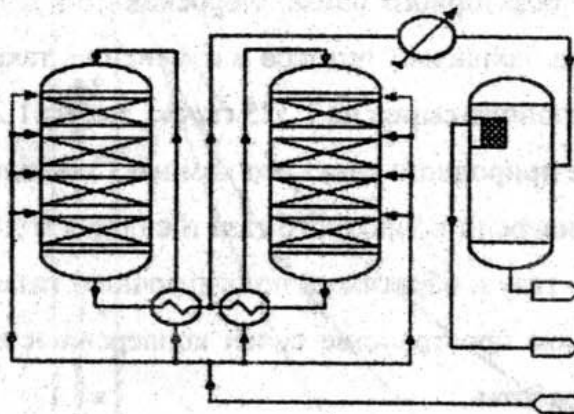
$G_{\text{мс}}$ - выход метанола - сырца, кг/час,

$H_{\text{м}}$ - массовая доля метанола в метаноле - сырце, % масс.,

$G_{\text{пг}}$ - природный газ на конверсию, $\text{нм}^3/\text{час}$,

$G_{\text{тпг}}$ - топливный природный газ, $\text{нм}^3/\text{час}$.

Расчет реакторного блока синтеза метанола
(данные реальной эксплуатации от 29.11.94,
оптимальный профиль температур)



Выход метанола-сырца: 114493 кг/час
2747.88 т/сут
Массовая доля метанола в конденсате: 82.47%
Выход метанола: 94426 кг/час
2266.22 т/сут

Состав газа на выходе сепаратора	
	Расчет
CO	1.038
CO ₂	1.309
H ₂	85.542
CH ₃ OH	0.344
H ₂ O	0.039
CH ₄	11.121
N ₂	0.607

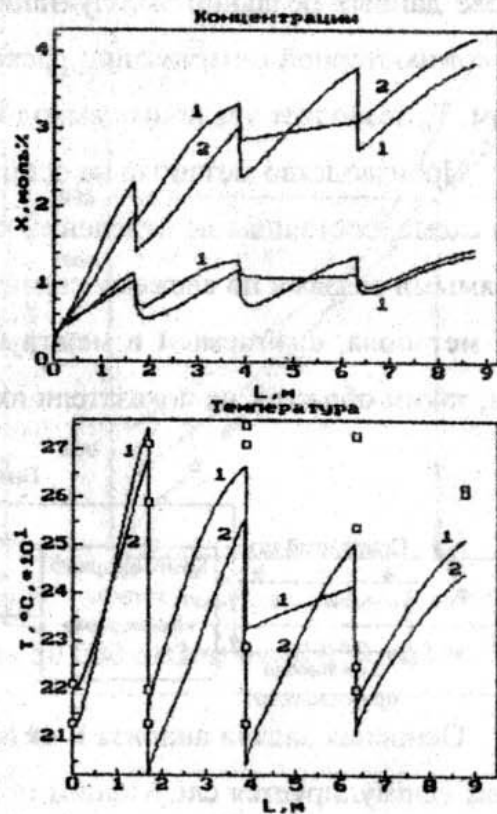


Рис. 2.

Проведенные расчеты показывают, что максимальная температура стенки трубы (по проектным данным и данным реальной эксплуатации) составляет -870°C , что значительно меньше предельно допустимой величины 930°C , т.е. существует определенный резерв ее повышения.

В работе был проведен анализ влияния температурного режима печи конверсии на эффективность работы производства в целом. Отмечено, что увеличение расхода топливного природного газа до определенного предела (до $10\,000\text{ м}^3/\text{ч}$) приводит к более полной переработке исходного сырья и в целом степень переработки природного газа в метанол (k) увеличивается до максимума с 1.195 до 1.235 $\text{кг}_{\text{метанола}}/\text{м}^3_{\text{природного газа}}$

Поскольку активность катализатора достаточно велика, как показывают результаты термодинамических расчетов, одним из вариантов увеличения эффективности установки является увеличение общей нагрузки. При увеличении нагрузки по природному газу ($G_{\text{НГ}}$) свыше $90\,000\text{ м}^3/\text{час}$ выход метанола ($G_{\text{МС}}$) увеличивается, а степень переработки природного газа в метанол (k) уменьшается. Значительно увеличивается перепад давления в трубах печи конверсии. Увеличение нагрузки по природному газу с проектных $85\,216\text{ м}^3/\text{час}$ до $90\,000\text{ м}^3/\text{час}$ кроме экономического эффекта за счет уменьшения расходных норм по природному газу (2.5%) дает общее увеличение производительности агрегатов с $750\,000$ до $870\,000\text{ т}$ метанола в год.

Результаты компьютерного анализа количественного влияния состава природного газа на эффективность работы производства метанола приведены в табл 1. Уменьшение содержания метана (концентрации остальных углеводородных компонентов пропорционально увеличены) в полном соответствии с физико - химическими и термодинамическими основами процесса конверсии приводит к уменьшению содержания остаточного метана и следовательно к повышению эффективности (выход метанола - сырья, $G_{\text{МС}}$) в целом. При этом (в допустимых пределах) повышается температура стенки труб печи конверсии.

На основании приведенного анализа можно рекомендовать, углубленную проработку проекта по направленному изменению состава исходного метан содержащего газа с целью повышения эффективности производства метанола.

Таблица 1.

Влияние состава природного газа на эффективность работы производства метанола.

C_{CH_4} % моль	$C_{C_2H_6}$ % моль	$C_{C_3H_8}$ % моль	$C_{C_4H_{10}}$ % моль	N_2 % моль	$C_{CH_4}^{ост}$ % моль	$O_2^{ост}$ % моль	$T_{max}^{ост}$ °C	$G_{гр}$ кг/ч	$G_{ис}$ кг/ч	H_m % масс.	C_{CO} % моль	C_{CO_2} % моль
95.761	2.066	0.867	0.188	1.109	3.532	---	---	173 022	128 727	82.63	2.353	2.071
100	0	0	0	0	2.98	2.78	867.13	172 559	127 219	82.89	0.560	0.938
97.5	0.918	0.389	0.087	1.109	3.05	2.72	867.90	173 694	127 834	82.91	0.616	1.037
95.0	2.568	1.089	0.234	1.109	3.06	2.49	870.19	177 664	131 271	83.36	0.731	1.171
92.5	4.218	1.789	0.384	1.109	3.07	2.23	872.81	181 694	134 544	83.81	0.931	1.345
90.0	5.869	2.488	0.534	1.109	3.10	1.91	877.08	185 925	137 674	84.23	1.160	1.559
87.5	7.519	3.188	0.684	1.109	3.02	1.62	881.58	190 261	140 742	84.80	1.462	1.798
85.0	9.169	3.888	0.834	1.109	2.95	1.31	885.53	194 459	143 567	85.33	1.818	2.063
82.5	10.819	4.587	0.985	1.109	2.86	0.96	892.17	199 157	146 278	85.90	2.262	2.353
80.0	12.469	5.287	1.135	1.109	2.75	0.62	897.18	203 539	148 734	86.48	1.766	1.644

*-проектные данные.

Выводы.

1. Проведен физико - химический анализ технологии конверсии природного газа и синтеза метанола с целью разработки многоуровневых детерминированных моделей ХТС производства метанола.

2. С целью определения предельной производительности агрегатов М-750 впервые проведен термодинамический анализ циркуляционной схемы синтеза метанола. Получены количественные оценки влияния температуры и давления в реакторах и сепараторе, скорости циркуляции синтез-газа на равновесный выход метанола.

Показано, что реальный выход метанола близок к равновесному.

3. Разработан метод расчета равновесного состава в системе синтеза метанола, основывающийся на методе дихотомии и отличающийся быстродействием и устойчивой сходимостью при различных значениях констант равновесия и составе исходной смеси.

4. Проведены дискриминация гипотез о механизме синтеза метанола и выбраны адекватная кинетическая модель. Показано, что модели «синтеза из СО» и «из СО₂» одинаково удовлетворительно описывают экспериментальные данные в рабочем интервале изменения концентраций компонентов и могут быть использованы в инженерных расчетах.

5. Проведен анализ макрокинетики основных процессов и составлены математические модели реакционных устройств отделений конверсии и синтеза: печи конверсии, реактора синтеза метанола. Предложено математическое описание слоя катализатора на основании модели вытеснения с введением коэффициента эффективности катализатора, учета гидродинамических и макрокинетических особенностей слоя и падения активности катализатора.

6. На основе разработанных детерминированных моделей сформированы комплексы оперативного компьютерного анализа технологии получения метанола на основе природного газа, которые позволяют провести исследование влияния различных факторов на эффективности процессов с выработкой рекомендаций по оптимальному ведению процесса.

7. Проведенный компьютерный анализ технологии показывает, что коррекция технологического режима позволяет снизить расходные нормы по природному газу на 3-5%.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. Коваль П.И., Новиков А.А., Кравцов А.В. Оптимизация процесса синтеза метанола в агрегатах большой единичной мощности // Химическая промышленность 1995. №3, с. 139-145.
2. Кравцов А.В., Новиков А.А., Коваль П.И. Методы анализа химико-технологических процессов. Учебное пособие. Томск: изд. ТПУ, 1994.-76 с.
3. Кравцов А.В., Новиков А.А., Коваль П.И. Основы компьютерных методов анализа химико-технологических процессов. Учебное пособие. Томск: изд. ТПУ, 1996.-69с.
4. Новиков А.А., Коваль П.И., Кравцов А.В. Оптимизация процесса конверсии природного газа в производстве метанола // 13 международная конференция по химическим реакторам, г. Новосибирск. 1996. т.2. с.114-118.
5. Коваль П.И., Новиков А.А., Кравцов А.В. Компьютерные обучающие комплексы по технологии крупнотоннажного производства метанола // Там же с. 220-224.
6. Коваль П.И., Новиков А.А., Кравцова Т.А. О выборе методов термодинамических расчетов синтеза метанола //Там же с.222-223.
7. Кравцов А.В., Ушева Н.В., Новиков А.А., Мойзес О.Е., Коваль П.И. Кинетика и моделирование процессов на основе синтез - газа // Тезисы докладов II международной конференции по химии нефти 27-30 IX.1994 г. Томск с. 163
8. Новиков А.А., Коваль П.И., Кравцова Т.А Алгоритмы компьютерного анализа технологии синтетического метанола // 2 сибирский конгресс по прикладной и индустриальной математике (ИНПРИМ-96) г. Новосибирск 1996. с. 63.
9. Коваль П.И., Новиков А.А, Кравцов А.В. Прикладной термодинамический анализ синтеза метанола на установке М-750 // Тезисы докладов 8-го отраслевого совещания «Проблемы и перспективы развития Томского нефтехимического комбината», г. Томск., 1994 с. 72.
10. Коваль П.И., Михеева Е.А., Новиков А.А, Медведев М.Д. Сравнительная эффективность катализаторов в синтез метанола // Там же. с. 74.
11. Коваль П.И., Новиков А.А., Кравцов А.В., Федоров А.Ф. Вычислительный комплекс для компьютерного анализа производства метанола М-750 // Там же. с.71-72.
12. Кравцов А.В., Новиков А.А., Коваль П.И., Навоенко С.В. Прикладные балансовые расчеты технологической схемы синтеза метанола // Тезисы докладов 9-го

отраслевого совещания "Проблемы и перспективы развития Томского нефтехимического комбината. г.Томск. 1995. с.73-74.

13. Новиков А.А., Коваль П.И., Кравцова Т.А. Анализ эффективности выделения метанола из продувочных газов синтеза // Там же с. 78-79.

14. Кравцов А.В., Новиков А.А., Коваль П.И. Оптимизация технологического режима синтеза метанола // Там же. с. 73-75.

15. Коваль П.И., Кравцов Т.А., Новиков А.А., Кравцов А.В. Компьютерные комплексы анализа и оптимизация производства метанола па основе природного газа // Научно-практическая конференция, посвященная 100-летию ТПУ. г.Томск. 1996. с. 31.

16. Новиков А.А., Коваль П.И., Кравцова Т.А. Оптимизация технологического режима печей конверсии природного газа в производстве метанола // Тезисы докладов 10-го отраслевого совещания "Проблемы и перспективы развития ТНХК". г.Томск. 1996. с.74.

17. Кравцов А.В., Новиков А.А., Коваль П.И., Кравцова Т.А. Компьютерные системы технологического сопровождения синтеза метанола на основе природного газа // Там же. с. 73.

Цитируемая литература.

1. Жоров Ю.М, Термодинамика химических процессов.. М: Химия,1985.-464 с.

2. Темкин М.И., Шуб Ф.С., Хоменко А.А. и др. Кинетика конверсии метана на никелевом катализаторе // Научные основы каталитической конверсии углеводородов; Сб статей / Под ред. Веселова В.В.. -Киев: Наукова думка, 1977 .- с 3 - 27.

3. Химия горения М.: Мир, 1988. - 464 с.

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

5. Рид Р. и др. Свойства газов и жидкостей. - Л; Химия, 1982 - 592 с.