

На правах рукописи



Попок Евгений Владимирович

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОМЫШЛЕННОГО СИНТЕЗА
МЕТАНОЛА В АППАРАТАХ ПОЛОЧНОГО ТИПА С ПРИМЕНЕНИЕМ
МЕТОДОВ КВАНТОВОЙ ХИМИИ И МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:

Кравцов Анатолий Васильевич

доктор технических наук, профессор,
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Заслуженный химик, Заслуженный деятель науки РФ

Научный консультант:

Коробочкин Валерий Васильевич

доктор технических наук, профессор,
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, заведующий кафедрой ОХТ

Официальные оппоненты:

Сваровский Александр Яковлевич

доктор технических наук, профессор,
Северский технологический институт,
филиал Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» , профессор кафедры МАХАП

Фетисова Вероника Александровна

кандидат технических наук, инженер отдела концептуального проектирования и технико-экономического анализа проектов ОАО «ТомскНИПИнефть»

Ведущая организация:

ООО «Научно-исследовательская организация «Сибур-Томскнефтехим»

Защита диссертации состоится «25» декабря 2012 г. в 14.00 часов на заседании Диссертационного Совета Д 212.269.08 при ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 43, корпус 2, 117 ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Автореферат разослан « » ноября 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доцент, к.т.н.



Петровская Т.С.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Метанол относится к числу основных крупнотоннажных продуктов химической промышленности. На его основе вырабатывается большое количество важных химических соединений – органические химикаты, синтетические смолы и пластмассы, волокна, пестициды, фармацевтические препараты, метилтретбутиловый и тетрагиламиловый эфиры, используемые в качестве октаноповышающих добавок. Метанол в качестве самостоятельного химического соединения используется в качестве топлива, применяется на газоконденсатных промыслах в качестве агента, предотвращающего гидратообразование. Увеличение мирового спроса на метиловый спирт обусловлено возрастанием потребности на основные химические соединения, получаемые из метанола. В связи с этим, актуальным вопросом становится создание новых и увеличение мощности уже существующих производств метанола.

Наиболее эффективным способом повышения производительности существующих промышленных установок синтеза метанола является модернизация реакторного блока технологической схемы. Точная оценка эффективности возможных модернизаций установки невозможна без применения моделирующих систем процесса, учитывающих кинетические параметры реакций, протекающих на поверхности катализатора. Использование метода математического моделирования для синтеза метанола позволит повысить производительность установок с минимумом дополнительных затрат за счет: модернизации действующего реакторного блока и/или выбора оптимального технологического режима процесса в зависимости от конструкции реактора, используемого катализатора и состава сырья.

Ранее на кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики была разработана математическая модель процесса синтеза метанола^{*}, не учитывающая параметры реакций, протекающих на поверхности катализатора. Дальнейшие исследования показали, что существует возможность разработки более точной моделирующей системы процесса с применением методов квантовой химии.

Подробное изучение процессов, протекающих на поверхности катализатора синтеза, стало возможным с применением квантово-химических методов расчетов. В последнее десятилетие квантовая химия из области знаний ученых-теоретиков превратилась в инструмент, используемый большим кругом специалистов практически во всех областях химии. Быстрое развитие компьютерной техники и, соответственно, увеличение ее производительности сделало возможным применение квантово-химических расчетов практически во всех процессах переработки углеводородного сырья. Применение таких методов для исследования реакций, протекающих на поверхности катализатора, позволит подробно исследовать механизм синтеза метанола и составить адекватную математическую модель процесса.

Существующие на сегодняшний день модели реакторов синтеза метанола не обладают достаточной прогностической способностью, так как неизвестны параметры реакций, протекающих на поверхности катализатора. Таким образом, актуальным является исследование поверхностных реакций синтеза метанола с примени-

^{*}Кравцов А.В., Новиков А.А., Коваль П.И. Компьютерный анализ технологических процессов. – Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1988. – 216 с.

ем методов квантовой химии для дальнейшего создания моделирующей системы процесса.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы «Изучение химических процессов, фазообразования и модифицирования в системах с участием наноразмерных дискретных и пленочных структур», этап «Разработка научно-методических основ построения кинетических моделей дезактивации нанокатализаторов» (2008–2011 гг., ГР № 1.29.09.)

Цель работы заключается в повышении эффективности промышленного синтеза метанола в аппаратах полочного типа с использованием математической модели процесса, разработанной с применением методов квантовой химии.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Обоснование поверхностного механизма синтеза метанола и структуры активного центра катализатора, определение лимитирующей стадии процесса с использованием методов квантовой химии;
2. Составление кинетической модели процесса, расчет кинетических параметров модели с помощью методов квантовой химии;
3. Сравнение кинетических параметров современных и перспективных катализаторов синтеза метанола, оценка влияния промоторов на свойства каталитических систем;
4. Составление математической модели реактора синтеза метанола и реализация моделирующего алгоритма в виде компьютерной моделирующей системы;
5. Проверка составленной математической модели на адекватность с использованием промышленных данных;
6. Разработка и оценка эффективности вариантов оптимизации работы установок синтеза метанола;
7. Количественное описание дезактивации катализатора синтеза метанола в зависимости от условий его эксплуатации.

Научная новизна

1. Установлено, что активным центром Zn-Cu-Al-катализатора низкотемпературного синтеза метанола является трехатомная структура (Zn-Cu-O) с адсорбцией газа на меди (энергия связи активный центр – молекула CO 308,46 кДж/моль, длина связи 1,852 Å). Установленная структура активного центра катализатора позволяет определить кинетические параметры реакций, протекающих на поверхности катализатора: скорость лимитирующей стадии процесса, адсорбции водорода составляет 11,3 моль/кг_{cat}·с.
2. Установлено, что применение методов квантовой химии для определения параметров адсорбированных на поверхности катализатора синтеза метанола поверхностных соединений обеспечило создание моделирующей системы, которая позволяет усовершенствовать технологическую схему производства метанола и повысить ее производительность за счет поддержания условий синтеза с протеканием реакций вдали от равновесия.
3. Установлено, что учет уменьшения активности катализатора при составлении математической модели промышленного реактора синтеза метанола, обусловленной разрушением активных центров катализатора под действием высоких температур позволяет оценить эффективность применения технологической схемы синтеза, уве-

личивающей производительность установки за счет увеличения конверсии исходного сырья, но при этом снижающие срок службы катализатора приблизительно в 2 раза.

Практическая ценность

1. Разработана кинетическая модель процесса синтеза метанола, положенная в основу компьютерной моделирующей системы. Данная система позволяет прогнозировать оптимальный режим работы установок синтеза метанола, основываясь на данных о составе синтез-газа и геометрических размерах реактора синтеза. Компьютерная моделирующая система внедрена на установке синтеза метанола М-750 ООО «Сибметахим»

2. Создан модуль для разработанной моделирующей системы, описывающий дезактивацию низкотемпературного Zn-Cu-Al-катализатора. Данный модуль, исходя из состава синтез-газа и температурного режима работы установки, способен спрогнозировать уменьшение активности и температурные перепады на полках катализатора.

3. Разработаны рекомендации по увеличению производительности установки синтеза метанола М-750 без увеличения объема катализатора на установке и объема синтез-газа. Разработан способ повышения производительности установки синтеза метанола, основанный на внедрении в технологическую схему синтеза реактора предкатализа. Показано, что максимальная производительность установки достигается при объеме катализатора в реакторе предкатализа $30 \text{ м}^3 - 117962 \text{ кг/ч}$ метанола-сырца, что на 9,8 превышает проектную производительность.

4. Разработаны способы повышения производительности установки синтеза метанола М-750, основанные на организации промежуточного вывода продуктов синтеза после каждой полки катализатора. Показано, что максимальная производительность установки синтеза достигается при выводе продуктов синтеза после каждой полки катализатора, при этом уровень дезактивации катализатора синтеза превышает проектный примерно в 2 раза, но производительность установки увеличивается на 28%.

На защиту выносятся:

1. Математическая модель процесса синтеза метанола, разработанная с применением методов квантовой химии для составления кинетической модели и оценки кинетических параметров, модель реактора синтеза метанола, проверка модели на адекватность;

2. Структура активного центра на поверхности Zn-Cu-Al-катализатора и интермедиатов, кинетические характеристики типового Zn-Cu-Al-катализатора и промотированных катализаторов;

3. Технологическая схема синтеза метанола с возможными вариантами модернизаций для повышения производительности, основанных на внедрении в схему реактора предкатализа и организации промежуточных выводов газопродуктовой смеси с сепарацией после полок катализатора;

4. Критерий дезактивации Zn-Cu-Al-катализатора и количественное описание дезактивации Zn-Cu-Al-катализатора в зависимости от условий его эксплуатации;

5. Прогнозирующие расчеты изменения активности катализатора и производительности установки.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на XI Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и

химическая технология в XXI веке (г. Томск, 2010 г.); XII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке (г. Томск, 2011 г.); V школе-семинаре молодых ученых «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул (г. Иваново 2011); VII международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (г. Томск, 2010 г.); II Международной научно-практической конференции молодых ученых «Ресурсоэффективные технологии для будущих поколений»; Всероссийской научной школе для молодежи «Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса» (г. Казань, 2010); Всероссийском конкурсе научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области наук о Земле в рамках Всероссийского Фестиваля науки «Современные технологии и результаты геологических исследований в изучении и освоении недр Земли» (г. Томск, 2011); XV международном симпозиуме им. академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященном 110-летию со дня основания горно-геологического образования в Сибири «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2011); I международной Российско-Казахстанской конференции «Химия и химическая технология (г. Томск, 2011), Всероссийской научной школе-конференции молодых ученых «Катализ от науки к промышленности» (г. Томск, 2011); XIX Международной конференции по химической технологии «Chemreactor-19» (Австрия, г. Вена, 2010 г.)

Публикации. По теме диссертации опубликовано 18 работ (в том числе из перечня ВАК – 4 работы), имеется акт о внедрении и свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложений. Диссертация изложена на 128 страницах машинописного текста, содержит 40 рисунков, 29 таблиц, библиография включает 103 наименования.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, отражена практическая значимость и научная новизна полученных результатов.

В первой главе рассмотрены основные варианты технологического оформления установок производства метанола, описаны применяемые реакционные аппараты. Описаны основные достоинства и недостатки применяемых технологических схем и реакторов, проанализированы перспективы увеличения единичной мощности аппаратов синтеза метанола. Также в данной главе проведен анализ разработанных до настоящего времени в России и за рубежом кинетические модели процесса: работы научных школ А.Я. Розовского, М.М. Караваева, Ф.С. Шуба и М.И. Темкина, А.В. Кравцова.

В данной главе рассмотрены применяемые катализаторы синтеза, показано, что наиболее распространенным и перспективным катализатором для низкотемпературного синтеза является Zn-Cu-комплекс на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве носителя, а также работы, направленные на изучение катализаторов синтеза метанола с применением методов квантовой химии, направленных на изучение структуры активных центров катализаторов и схемы протекающих на поверхности реакций. Показано, что существует возможность увеличить производительность единицы объема катализатора на дей-

ствующих технологических установках с использованием метода математического моделирования. На основе проведенного анализа литературных данных сформулирована цель и задачи работы.

Вторая глава посвящена исследованию механизма синтеза метанола с помощью методов квантовой химии. В первой части главы проведено исследование основных параметров квантово-химических расчетов: метода, модели и базиса расчета. Показано, что наиболее перспективным методом расчета в настоящее время является метод, основанный на теории функционала плотности – DFT. Данный метод менее требователен к компьютерным системам, на которых проводится расчет, и в то же время показывает достаточно точные результаты практически для всех видов молекулярных систем. Исследованы применяемые модели и базисы расчетов, их взаимодействие между собой и с методом расчета. Наиболее точным признана модель расчета, основанная на теории функционала плотности Беке (B3), использующей электронную корреляцию Ли Янга и Пера. Чаще всего применяемым базисом является базис 6-311G(d), в котором для описания орбиталей остова используются шесть примитивных гауссовых орбиталей и набор из шести d-функций.

Проведено исследование возможности применения квантово-химических расчетов для гетерогенных химических реакций. Установлено, что в современной литературе большое количество работ направлено на изучение гетерогенных каталитических реакций с применением методов квантовой химии. Основными направлениями этих исследований являются изучение структуры активных центров катализаторов, возможности протекания реакций на поверхности катализатора, энергии связи между адсорбированными молекулами и катализатором и т.д.

Для составления математической модели процесса с использованием квантово-химических расчетов проведено подробное исследование представленных в научной литературе механизмов синтеза метанола. Доказано, что синтез метанола на поверхности катализатора протекает через образование положительно заряженного хемосорбированного комплекса «металл–CO». При этом происходит следующая последовательность стадий: молекула CO, адсорбируясь на поверхности слабовосстановленного катализатора, образует комплекс «металл–CO»; водород при высоких значениях давления и температуры взаимодействует с поверхностью катализатора и приобретает эффективный отрицательный заряд. В ходе взаимодействия адсорбированных структур между собой происходит разрыхление связи между активным центром контакта и адсорбированной молекулой CO, взаимодействие хемосорбированного комплекса с водородом и отщепление образовавшейся молекулы метанола с поверхности катализатора. Схема превращений веществ для данного механизма приведена на рис. 1. Этот механизм использован для составления кинетической модели процесса.

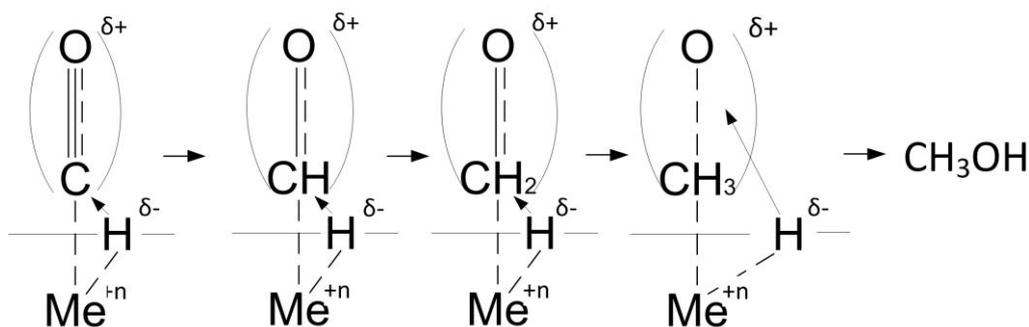


Рис. 1. Поверхностный механизм синтеза метанола

Для подтверждения выбранного механизма синтеза была проведена серия квантово-химических расчетов. В связи с тем, что в литературе нет точного представления о структуре активного центра катализатора, исследовались две поверхностные структуры. Первая структура основана на гипотезе внедрения атома меди в кристаллическую решетку оксида цинка (рис. 2, а). Вторая структура активного центра катализатора представляет собой кластер, состоящий из фрагментов $\text{Cu}^{2+}\text{-O-Zn-O-Cu}^{2+}$ (рис. 2, б).

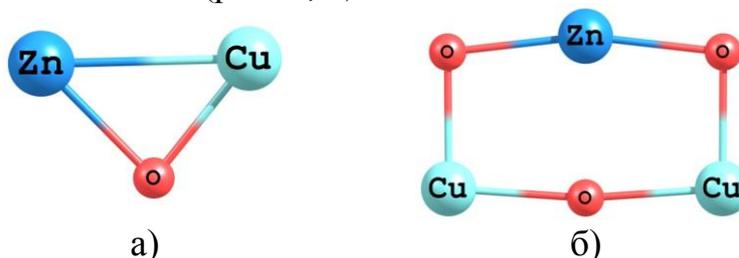


Рис. 2. Предположительные структуры активного центра катализатора синтеза метанола

Основным критерием существования структуры активного центра катализатора была выбрана энергия связи между активным центром и адсорбированной молекулой CO. Эта энергия вычислялась из разницы свободной энергии адсорбированной структуры и суммы свободных энергий активного центра и молекулы CO:

$$E_{\text{св}} = E_{\text{Clst-CO}} - (E_{\text{Clst}} + E_{\text{CO}}),$$

где $E_{\text{св}}$ – энергия связи между кластером и адсорбированной молекулой CO; $E_{\text{Clst-CO}}$ – общая энергия кластера с адсорбированной молекулой CO; E_{Clst} – общая энергия кластера; E_{CO} – общая энергия молекулы CO.

Расчеты проводились для температуры 543 К и давления 7 МПа. Энергия связи вычислялась как для случая адсорбции газа на атоме цинка, так и на атоме меди.

Для расчетов были выбраны оптимизированные структуры, приведенные на рис. 3, результаты вычисления энергии связи – в табл. 1. В ходе анализа полученных результатов не было выявлено ни одной мнимой частоты колебаний атомов, поэтому полученные результаты можно признать пригодными для дальнейшего использования.

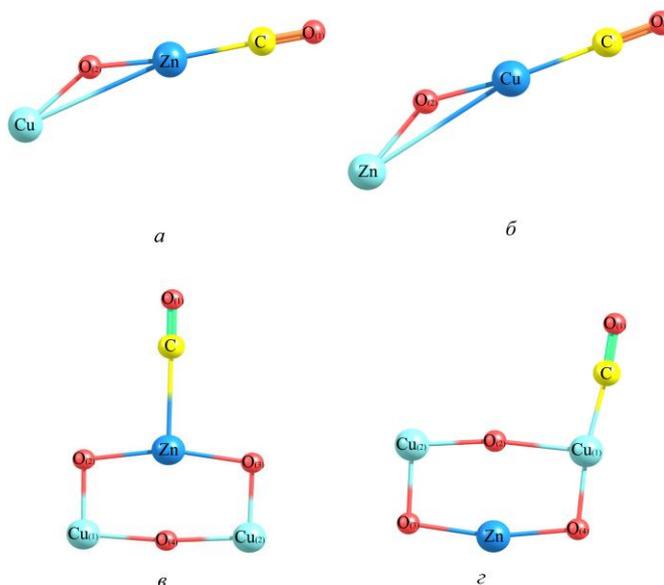


Рис. 3. Оптимизированные структуры для расчета общей энергии молекул

Результаты расчета общей энергии структур

Энергия	Вид активного центра, рис. 2			
	<i>a</i>	<i>б</i>	<i>в</i>	<i>г</i>
E_{CO} , а.е.	-113,3000	-113,3000	-113,3000	-113,3000
E_{CLST} , а.е.	-3494,7903	-3494,7903	-5286,0201	-5286,0201
$E_{CLST-CO}$, а.е.	-3608,1982	-3608,2078	-5399,3252	-5399,3643
$E_{CLST+CO}$, а.е.	-3608,0903	-3608,0903	-5399,3201	-5399,3201
E_{CB} , а.е.	0,1079	0,1175	0,0051	0,0442
E_{CB} , кДж/моль	283,36	308,46	13,31	116,06

Как видно из табл. 1, наибольшей энергией связи обладает трехатомный активный центр с адсорбцией газа на меди (рис 3, б). Если в качестве активного центра выступает атом цинка, энергия снижается на 25 кДж/моль, значение достаточное, чтобы утверждать, что активным атомом является медь. Энергия связи для шестиатомных активных центров более чем в два раза ниже, что позволяет сделать вывод о том, что данные структуры энергетически невыгодны, и для дальнейших расчетов необходимо использовать трехатомный активный центр с адсорбцией газа на меди.

Проведена серия расчетов направленных на вычисление термодинамических и кинетических параметров реакций, протекающих на поверхности катализатора. Для расчетов использовался подтвержденный ранее активный центра катализатора, а так же использованные ранее параметры расчета: модель, метод и базис. Согласно исследуемому механизму синтеза составлена схема процесса с учетом реакций, протекающих на поверхности катализатора:

Брутто-реакции синтеза

1. $CO+2H_2 \leftrightarrow CH_3OH$;
2. $CO_2+H_2 \leftrightarrow CO+H_2O$;
3. $CH_3OH+CH_3OH \leftrightarrow CH_3OH$;
4. $CO+3H_2 \leftrightarrow CH_4+H_2O$;

Механизм целевой реакции на поверхности катализатора

- a. $[Me]+CO \leftrightarrow [MeCO]$;
 - b. $2[Me'] + H_2 \leftrightarrow 2[Me'H]$;
 - c. $[Me'H] + [MeCO] \leftrightarrow [Me'] + [MeCHO]$;
 - d. $[MeCHO] + [Me'H] \leftrightarrow [MeCH_2O] + [Me']$;
 - e. $[MeCH_2O] + [Me'H] \leftrightarrow [MeCH_3O] + [Me']$;
 - f. $[MeCH_3O] + [Me'H] \leftrightarrow CH_3OH + [Me] + [Me']$,
- где Me – активный центр катализатора.

В ходе анализа полученных результатов не было выявлено ни одной мнимой частоты колебаний, следовательно, полученные результаты можно использовать для составления математической модели процесса. Полученные результаты подтвердили общие представления о механизме синтеза метанола: насыщение связи Me–CO сопровождается удлинением этой связи с 1,53 Å до 2,94 Å. Известные соотношения между термодинамическими функциями позволяют оценить константу скорости через изменение энтропии и энтальпии при образовании комплексов на поверхности катализатора. Изменение энтропии системы в переходном состоянии определяет значение преэкспоненциального множителя:

$$k_0 = \chi \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}},$$

где χ – трансмиссионный коэффициент или коэффициент прохождения (принимает значения от 0 до 1); k – константа Больцмана; T – температура; h – постоянная Планка, ΔS^\ddagger – изменение энтропии процесса.

В табл. 2 приведены значения энтропии, энергии активации и константы скорости реакций при температуре 543 К.

Таблица 2

Значение энтропии переходного состояния, энергия активации и константы скорости для реакций синтеза метанола, протекающих на поверхности катализатора при 543 К

Реакция	ΔS , Дж/(моль·К)	Энергия активации, кДж/моль	Константа скорости, отн. ед.
a	-107,77	104	1,92
b	-80,05	122	1
c	-6,27	75	$2,39 \cdot 10^8$
d	2,98	75	$7,28 \cdot 10^8$
e	1,77	75	$6,3 \cdot 10^8$
f	98,36	61	$1,57 \cdot 10^8$

Из полученных результатов можно сделать вывод, что лимитирующей стадией процесса синтеза метанола является адсорбция водорода на поверхности катализатора. Значение константы скорости для данной реакции меньше значения константы скорости для реакции адсорбции CO в два раза. Скорость взаимодействия адсорбированных структур между собой на 8 порядков больше скорости адсорбции газов. Это обусловлено образованием металл-гидридных структур и изменением заряда атома водорода. Этот результат согласуется с современными представлениями о механизме синтеза метанола.

С применением методов квантовой химии было проведено исследование промотированных катализаторов синтеза метанола. Анализ литературных данных показал, что наиболее распространенными промоторами для низкотемпературных катализаторов являются В и Zr. В связи с тем, что механизм синтеза метанола состоит из ряда последовательных реакций, скорость процесса определяется его самой медленной стадией, в данном случае адсорбцией водорода. Следовательно, для сравнения производительности различных катализаторов целесообразно производить анализ только лимитирующих стадий и только для них проводить квантово-химические расчеты. Для расчета активных центров на основе В использовался базис 6-311G**, для Zr – базис DGDZVP, так как цирконий не входит в число элементов, для которых применим базис 6-311G**. На рис. 4 приведены оптимизированные структуры активных центров промотированных катализаторов синтеза метанола, в табл. 3 – константы скорости лимитирующей стадии.

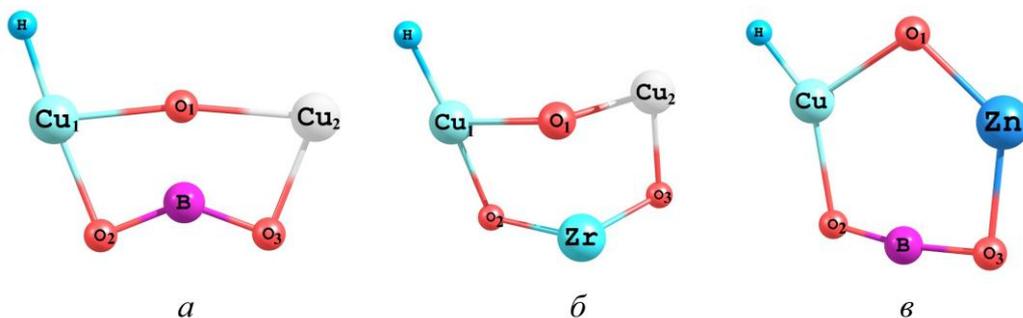


Рис 4. Структуры активных центров с адсорбированным атомом водорода

Таблица 3

Сравнение скорости адсорбции водорода на различных катализаторах синтеза метанола

Номер образца катализатора	Вид активного центра	Константа скорости лимитирующей стадии, отн. ед.
1	ZnCuO (рис. 2, а)	1
2	Cu ₂ BO ₃ (рис. 4, а)	0,02
3	Cu ₂ ZrO ₃ (рис. 4, б)	8,32
4	CuZnBO ₃ (рис. 4, в)	17,68

Из приведенных результатов видно, что промотированный В Zn-Cu-Al-катализатор (образец 4), в активный центр которого входят и Zn, и В, обладает большей скоростью по целевой реакции. Более чем в два раза меньше скорость целевой реакции у образца 3, промотированного Zr, но данный катализатор более распространен в связи с его большей термической устойчивостью. Добавление промотора в общем случае (кроме вытеснения атома цинка бором из активного центра в образце 2), приводит к увеличению скорости целевой реакции не менее, чем на один порядок. Лабораторные испытания этих катализаторов не показывают таких результатов в связи с тем, что сохранить высокую активность и стабильность для промотированных катализаторов крайне сложно, поэтому на промышленных установках данные контакты пока не применяются.

Третья глава посвящена построению математической модели полочного реактора синтеза метанола на примере аппарата установки М-750 ООО «Сибметаким», г. Томск. Данный реактор представляет собой цилиндрический аппарат диаметром 4,38 м и высотой 17,5 м. 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 газопродуктовой смеси. Принципиальная схема установки приведена на рисунке 5.

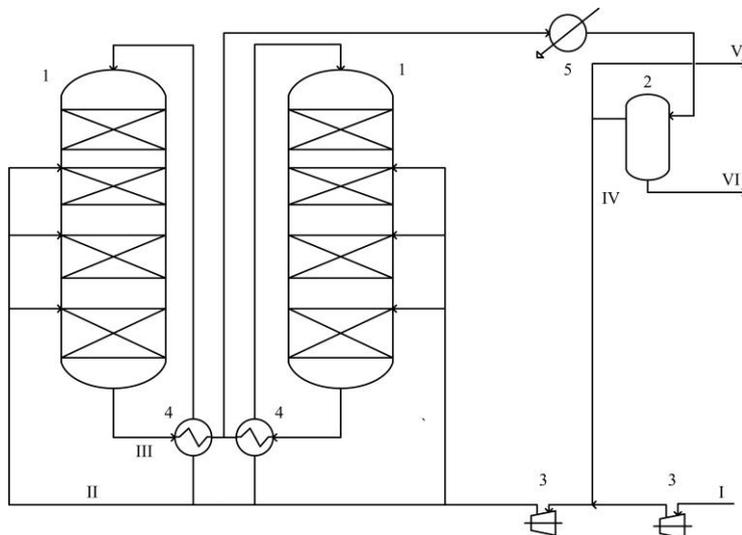


Рис. 5. Принципиальная схема установки М-750: 1 – реакторы синтеза метанола; 2 – сепаратор; 3 – компрессоры; 4 – каскад теплообменников; 5 – аппарат воздушного охлаждения; I – свежий синтез-газ; II – циркуляционный газ; III – циркуляционный газ после реакторов; IV – циркуляционный газ после сепаратора;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

Первым этапом создания математической модели процесса является определение кинетических закономерностей и параметров моделируемого процесса. На основе подтвержденного в данной работе механизма синтеза метанола (рис. 1) составлены следующие выражения для скоростей реакций (1–4):

$$r_1 = \frac{k_1 K_{CO} K_{H_2}^2 K_{CH_3CO} (P_{CO} P_{H_2}^2 - P_{CH_3OH} / K_{p1})}{(1 + K_{CO} P_{CO}) (1 + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O})} \quad (1.1)$$

$$r_2 = \frac{k_1 K_{CO_2} K_{H_2}^{0.5} (P_{CO_2} P_{H_2} - P_{CO} P_{H_2O} / K_{p2}) / P_{H_2}^{0.5}}{(1 + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O}) (1 + K_{CO_2} P_{CO_2})} \quad (1.2)$$

$$r_3 = \frac{k_{DME} K_{CH_3OH}^2 (C_{CH_3OH}^2 - ((C_{H_2O} C_{DME}) / K_{p,DME}))}{(1 + 2\sqrt{K_{CH_3OH} C_{CH_3OH}} + K_{H_2O,DME} C_{H_2O})^4} \quad (1.3)$$

$$r_4 = \frac{k_{CH_4} K_{CH_3OH}^2 (C_{CH_3OH}^2 - ((C_{H_2O} C_{CH_4}) / K_{p,CH_4}))}{(1 + 2\sqrt{K_{CH_3OH} C_{CH_3OH}} + K_{H_2O,CH_4} C_{H_2O})^4} \quad (1.4)$$

где r_1 – скорость целевой реакции образования метанола из CO; r_2 – скорость реакции конверсии CO; r_3 – скорость реакции образования диметилового эфира; r_4 – скорость реакции образования метана. k – константа скорости соответствующей реакции; K – константа равновесия по соответствующему веществу; P – парциальное давление соответствующего компонента; C – концентрация соответствующего компонента.

На основе рассчитанных ранее с помощью методов квантовой химии кинетических параметров и представленных кинетических зависимостей была составлена математическая модель реактора синтеза метанола. В ходе разработки модели реактора было сделано три основных допущения: процесс синтеза реализуется в кинетической области, в процессе отсутствуют внутридиффузионные осложнения и в реакторе реализуется режим идеального вытеснения.

Отсутствие влияния внешней диффузии подтверждается низкой температурой процесса и слабой зависимостью концентрации метанола от больших изменений расхода

сырья на промышленной установке. В пользу отсутствия внутридиффузионных осложнений говорит малый размер молекул исходных веществ и продуктов по сравнению с размерами пор типичных катализаторов синтеза, а также низкая температура процесса, ключевым образом влияющая на коэффициенты молекулярной и кнудсеновской диффузии в порах катализатора. Выбор гидродинамической модели идеального вытеснения подтвержден высокими значениями диффузионных и тепловых критериев Пекле, принимающих в низкотемпературном синтезе метанола значения около 2500.

Таким образом, математическая модель процесса синтеза метанола в слое катализатора в стационарном режиме представляет собой систему уравнений материального и теплового баланса:

$$u \frac{dC_i}{dl} = \sum_{j=1}^m (\pm r_j)$$

$$u \cdot \rho \cdot C_p \frac{dT}{dl} = \sum_{j=1}^m (\pm (r_j \cdot Q_j))$$

где i – порядковый номер компонента; C – мольная концентрация, моль/м³; u – линейная скорость, м/с; l – координата реакционной зоны, м; j – порядковый номер реакции; m – общее количество реакций в схеме превращения; ρ – плотность реакционной смеси, кг/м³; C_p – теплоемкость реакционной смеси, Дж/(кг·К); T – температура реакционной смеси, К; Q – тепловой эффект реакции, Дж/моль.

Разработанная моделирующая система реализована в виде универсальной компьютерной программы, позволяющей прогнозировать выходные концентрации продуктов синтеза и температурный режим в зависимости от входных параметров: состав синтезгаза, температуры и давления процесса, геометрических параметров реактора.

С использованием промышленных данных за период с октября 2005 г. по январь 2012 г. был составлен алгоритм дезактивации низкотемпературного Zn-Cu-Al-катализатора. Одной из главных 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.

$$\frac{da}{dt} = f(\Delta T_{\text{слоя}})$$

Для определения вида этой функции был произведен анализ промышленных данных эксплуатации первой полки одного из реакторов установки М-750 ООО «Сибметалхим». Первая полка была выбрана потому, что истинный состав сырья, входящего на последующие полки, неизвестен и, следовательно, нельзя адекватно оценить активность катализатора на этих полках. Анализ полученных результатов показал, что скорость уменьшения активности катализатора в зависимости от перепада температуры по слою катализатора определяется по следующим выражениям:

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

Полученные зависимости были включены в моделирующую систему для возможности оценки снижения активности катализатора при его промышленной эксплуатации и соответственно возможности проведения прогнозных расчетов. Алгоритм расчета активности с течением времени приведён на рис. 6.

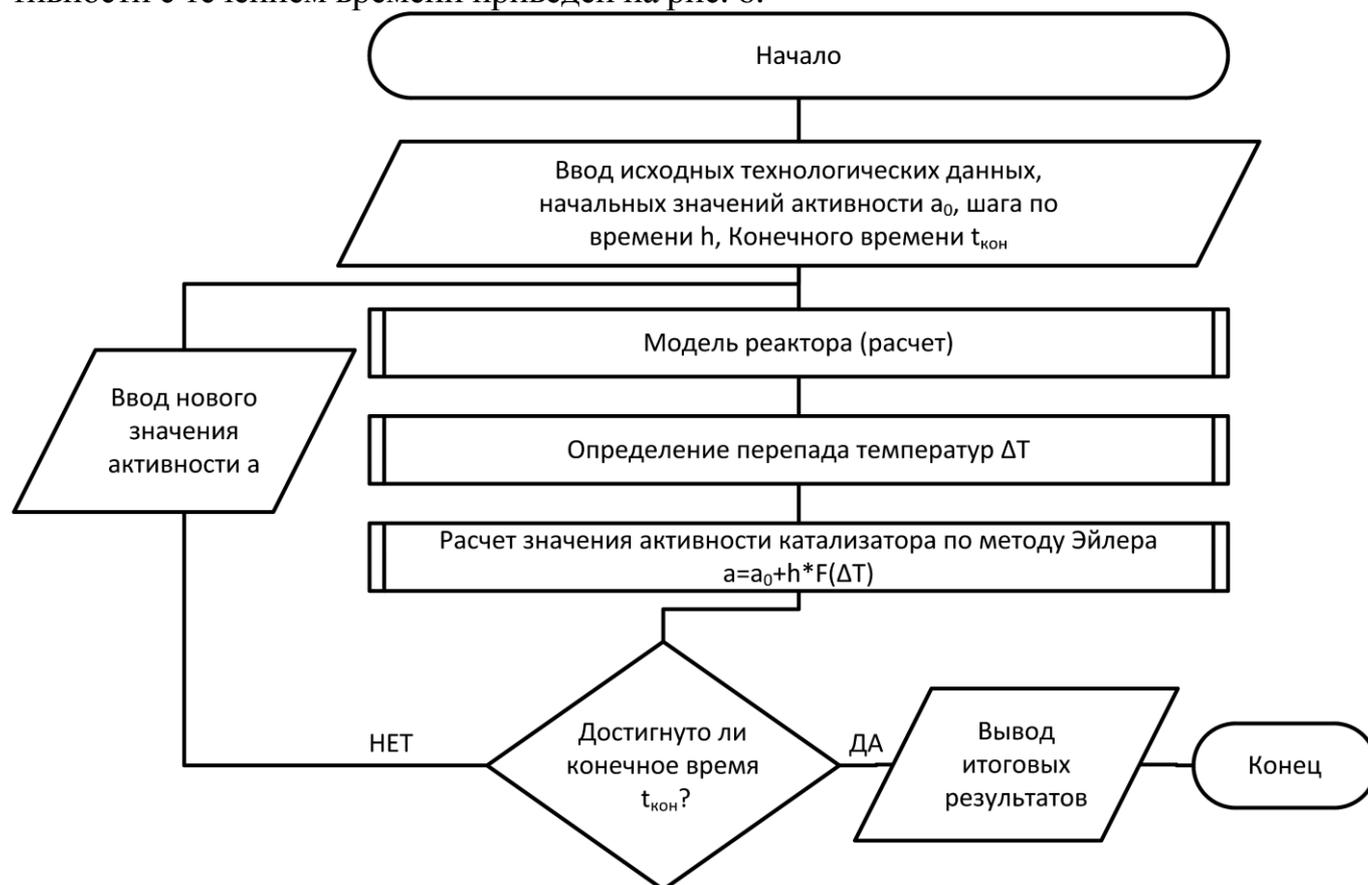


Рис. 6. Алгоритм расчета активности с течением времени

Дифференциальное уравнение $\frac{da}{dt} = F(\Delta T_{\text{слоя}})$ решается методом Эйлера. В зависимости от величины $\Delta T_{\text{слоя}}$ выбирается вид функции $F(\Delta T_{\text{слоя}})$. Таким образом, задавая начальные технологические параметры и начальные значения активности можно рассчитать значение активности каждого слоя катализатора на любой день компании, что позволяет спрогнозировать его срок службы.

Четвертая глава посвящена проверке разработанной моделирующей системы на адекватность и проведению на составленной модели расчетов, направленных на оценку модернизаций технологической схемы установки для увеличения ее производительности. Адекватность моделирующей системы оценена с использованием промышленных и проектных данных с установки М-750, для этого проводилось сравнение концентраций ключевых компонентов: метанола, оксидов углерода и водорода на выходе из реактора. Результаты сравнения приведены на рис. 7–9.



Рис. 7. Сравнение расчетной и промышленной концентраций метанола на выходе из реактора



Рис.8. Сравнение расчетной и промышленной концентраций водорода на выходе из реактора

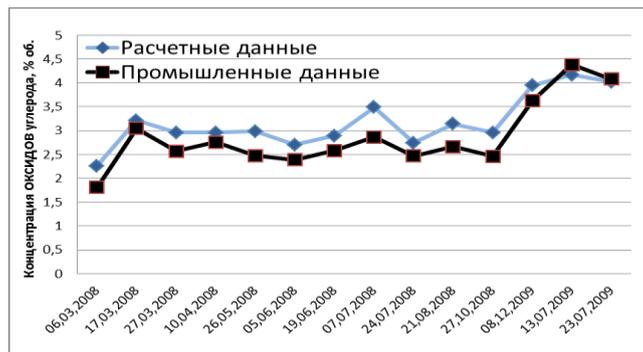


Рис. 9. Сравнение расчетной и промышленной концентраций оксидов углерода на выходе из реактора

Как видно из рис. 7–9 абсолютная погрешность измерений не превышает 1,3 % об. для концентрации водорода, 0,36 % об. для концентрации метанола и 0,5 % об. для концентрации оксидов углерода, значения достаточные, чтобы сделать вывод об адекватности моделирующей системы и пригодности ее для дальнейших расчетов. Дополнительно проведена проверка сходимости расчетных и проектных данных для исследуемой установки. Результаты расчетов от полки к полке приведены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты поверочных расчетов концентрации веществ (мол. %) с использованием проектных данных

Технологический поток		CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	N ₂	CH ₃ OH	H ₂ O
Проектные данные	Вход на 1 слой	3,07	2,00	82,48	10,97	0,92	0,48	0,08
	Выход с 1 слоя	1,69	1,29	80,88	11,47	0,96	2,80	0,88
Моделирующий расчет	Вход на 2 слой	2,08	1,49	81,33	11,33	0,95	2,15	0,65
	Выход со 2 слоя	1,06	1,13	80,36	11,67	0,98	3,70	1,08
	Вход на 3 слой	1,57	1,35	80,89	11,49	0,96	2,89	0,83
	Выход с 3 слоя	0,54	0,90	79,82	11,85	0,99	4,54	1,34
	Вход на 4 слой	1,08	1,14	80,38	11,67	0,98	3,68	1,07
	Выход с 4 слоя	0,32	0,72	79,46	11,95	0,99	4,99	1,54
Проектные данные	Выход с 4 слоя	0,41	0,71	79,47	11,93	0,99	4,90	1,56

Проверка модели на адекватность с помощью проектных данных также показала достаточную точность модели реактора и пригодность ее для дальнейших расчетов.

Математическая модель синтеза метанола, основанная на поверхностном механизме, позволяет рассчитать эффекты от модернизаций технологической схемы,

направленных на увеличение производительности установки. Основными критериями рассматриваемых модернизаций являлись:

- сохранение общего количества катализатора;
- сохранение режима работы основных реакторов, а именно перепада температур в слое катализатора;
- минимальное количество дополнительных аппаратов (сепараторов, теплообменников и т.д.)
- максимальное увеличение выхода целевого продукта – метанола, при соблюдении перечисленных выше условий.

Для решения поставленных задач была предложена технологическая схема (рис. 10) с одним дополнительным реактором и теплообменным аппаратом.

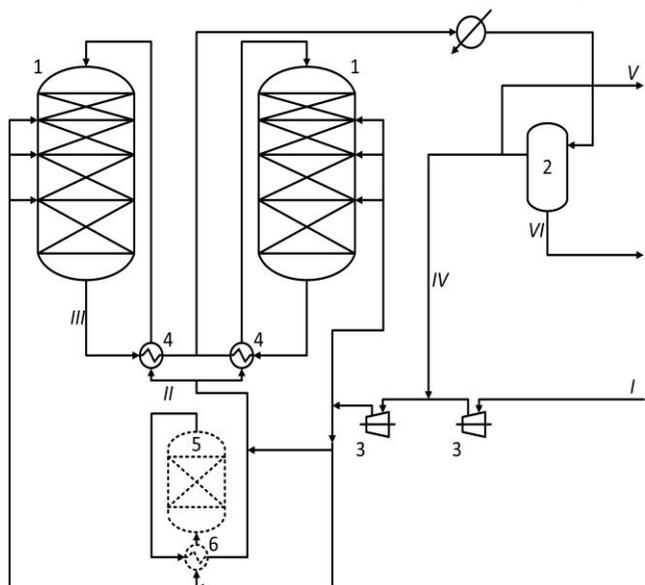


Рис. 10. Технологическая схема установки синтеза метанола с реактором предкатализа: 1 – основной реактор синтеза; 2 – сепаратор метанола; 3 – компрессор; 4 – рекуперационный теплообменник; 5 – реактор предкатализа; 6 – теплообменник для реактора предкатализа; I – свежий синтез-газ; II – циркуляционный газ; III – циркуляционный газ после реакторов; IV – циркуляционный газ после сепаратора; V – отдувочные газы синтеза; VI – метанол-сырец

С использованием разработанной моделирующей системы оценена эффективность предложенной технологической схемы и вычислен объем катализатора в дополнительного реактора предкатализа.

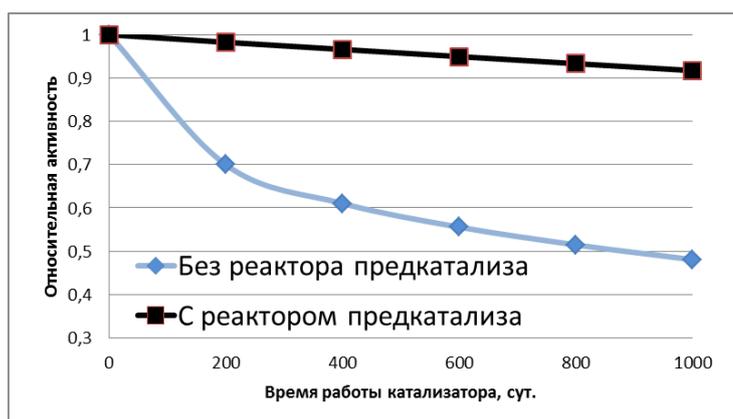


Рис. 11. Падение активности катализатора на первых полках основных реакторов синтеза метанола

Использование для нагрева сырья и охлаждения продуктов рекуперационных теплообменников позволяет снизить энергетические затраты и в конечном итоге увеличить эффективность производства.

С помощью разработанной моделирующей системы был проведен анализ целесообразности организации промежуточного вывода газо-продуктовой смеси после одной или нескольких полок катализатора для сепарирования и возврата непрореагировавших газов в реактор (рис. 12).

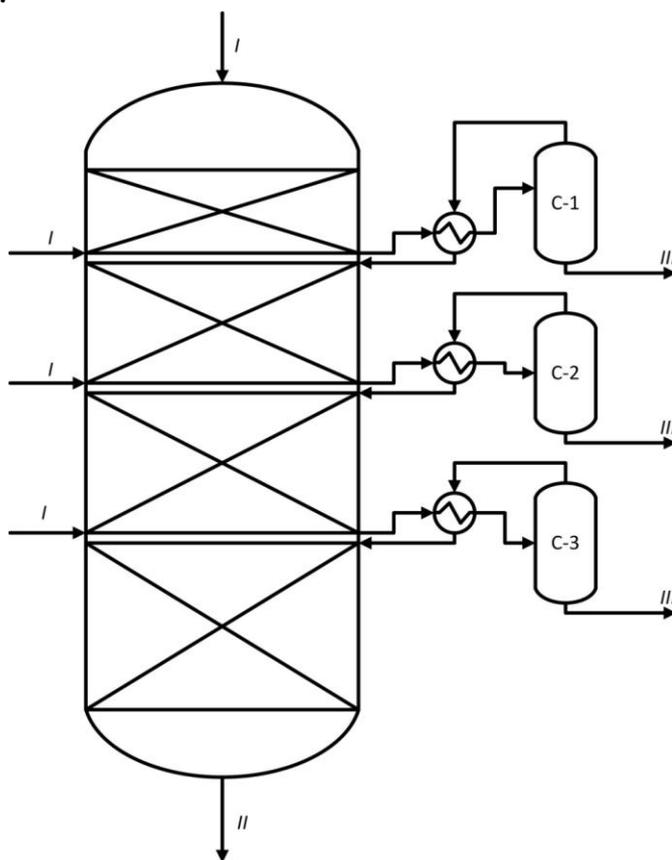


Рис. 12. Схема реактора синтеза метанола с промежуточным удалением продуктов реакции с помощью сепараторов: I – синтез-газ; II – газо-продуктовая смесь; III – метанол-сырец

Показано, что в связи с отдалением состава газа от равновесного при организации дополнительных выводов продукта, перепады температур на полках катализатора увеличиваются, что приводит к увеличению скорости дезактивации катализатора. Результаты прогнозирующего расчета приведены в таблице 5 и на рис. 13–15.

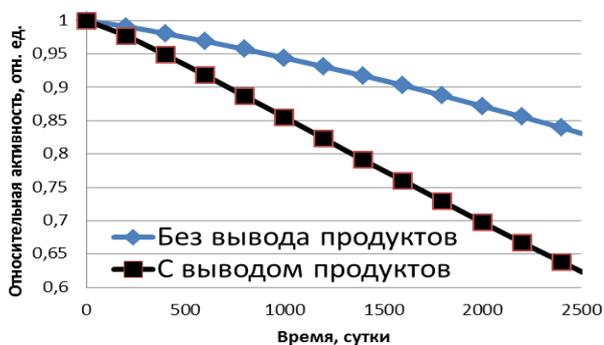


Рис. 13. Уменьшение активности катализатора на второй полке

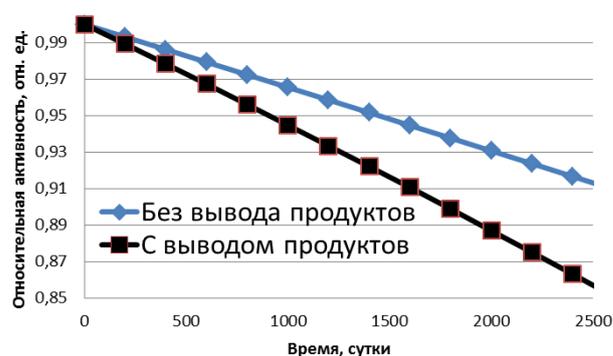


Рис. 14. Уменьшение активности катализатора на третьей полке

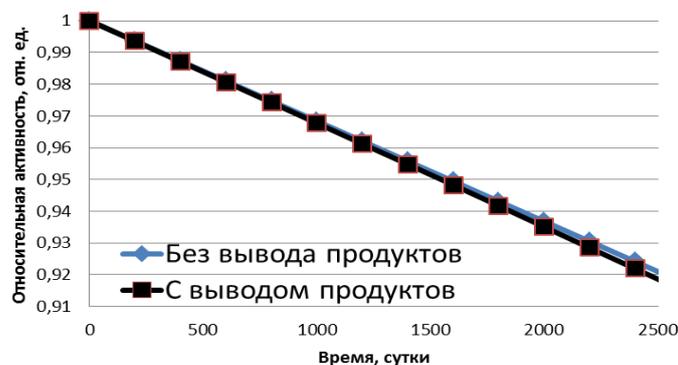


Рис. 15. Уменьшение активности катализатора на четвертой полке

Таблица 5

Оценка эффективности использования промежуточных выводов продукта

Технологический параметр после 600 суток использования катализатора	Без промежуточных выводов	Вывод продукта после всех полок	Вывод продукта после 2 и 3 полок	Вывод продукта после 1 и 2 полок
Относ. активность 1-й полки	0,556	0,556	0,556	0,556
перепад температур, °С	61	61	61	61
Относ. активность 2-й полки	0,969	0,918	0,969	0,918
перепад температур, °С	50	59	50	59
Относ. активность 3-й полки	0,979	0,967	0,965	0,967
перепад температур, °С	37	49	50	49
Относ. активность 4-й полки	0,981	0,98	0,979	0,980
перепад температур, °С	29	41	42	30
Часовая производительность установки, кг метанола-сырца (на один реактор)	55321	70681	69505	64528

Из представленных результатов можно сделать вывод, что наиболее эффективным способом повышения производительности процесса является организация вывода продуктов синтеза после каждой полки катализатора, но в этом случае скорость дезактивации катализатора увеличивается в среднем в 2 раза. Реализация проекта по внедрению в схему синтеза реактора предкатализа окупится приблизительно через 11 месяцев.

Выводы

1. Активный центр катализатора низкотемпературного синтеза метанола представляет собой трехатомную структуру (Zn-Cu-O) с адсорбцией газов на атоме меди, что подтверждается величиной энергии связи Me-CO, которая составляет 308,46 кДж/моль, что на 25,1 кДж/моль больше, чем при адсорбции молекулы CO на атоме цинка.

2. Лимитирующей стадией процесса является адсорбция водорода на поверхности Zn-Cu-Al-катализатора. Адсорбция молекулы CO на поверхности контакта происходит в 2 раза быстрее, чем адсорбция водорода ($k_{H_2} = 11,3$ моль/кг_{кат}·с, $k_{CO} = 23,5$ моль/кг_{кат}·с). Энергия активации E_a для реакции взаимодействия водорода с

поверхностью составляет 122 кДж/моль. Скорости стадий насыщения атомами Н связи Me-CO больше скоростей стадий адсорбции газов приблизительно в 10^8 раз.

3. Наиболее перспективным является цинк-медный катализатор, промотированный бором, скорость лимитирующей стадии синтеза на котором (адсорбции водорода) более чем в 17 раз превышает скорость лимитирующей стадии на стандартном катализаторе. Применение в качестве промотора циркония при внедрении его в структуру активного центра катализатора позволит увеличить скорость целевой реакции в 8 раз по сравнению с традиционным катализатором.

4. Разработанная математическая модель полочного реактора синтеза метанола, реализована в виде компьютерной моделирующей системы, позволяющей обеспечивать решение практических задач. Универсальность моделирующей системы позволяет использовать ее для различных технологических схем и низкотемпературного синтеза метанола.

5. Математическая модель реактора низкотемпературного синтеза метанола, разработанная на основе поверхностного механизма, показала высокую точность получаемых результатов и пригодность для различных технологических расчетов, абсолютная погрешность расчетов не превышает 0,4 % об. для концентрации метанола и 1,2 % об. для концентрации водорода.

6. Предложенные варианты модернизации технологической схемы установки М-750 позволят увеличить мощность процесса следующим образом: внедрение в схему реактора предкатализа повышает производительность на 9,8 %, часовая производительность установки в этом случае увеличивается на 10522 кг метанола-сырца. При отделении метанола от продуктовой смеси после каждой из полок катализатора выработка повышается на 25768 кг/ч метанола-сырца, что составляет 24 % от проектной производительности. При этом рост производительности достигается без увеличения объема загружаемого катализатора и расхода свежего синтез-газа. Использование данных схем не увеличивает нагрузку на действующее технологическое оборудование.

7. Математические выражения зависимости скорости дезактивации от перепада температур на слое катализатора позволили определить активность слоев катализатора при организации промежуточного вывода продуктов из реактора. В этом случае падение активности происходит приблизительно в 2 раза быстрее и прогнозируемый срок работы Zn-Cu-Al-катализатора составляет 1500 суток, вместо 2500 суток при использовании традиционной технологической схемы.

Основные результаты опубликованы в работах:

Статьи в центральной печати (перечень ВАК):

1. Попок Е.В., Юрьев Е.М., Кравцов А.В. Моделирование промышленного реактора низкотемпературного синтеза метанола // *Фундаментальные исследования. Химические науки.* – 2012. – № 3 (2). – С. 446–452.

2. Коробочкин В.В., Кравцов А.В., Попок Е.В. Повышение эффективности установок синтеза метанола с использованием метода математического моделирования // *Фундаментальные исследования.* – 2012. – № 9 (1). – С. 151–156.

3. Кравцов А.В., Попок Е.В., Юрьев Е.М. Математическое моделирование процесса синтеза метанола с помощью квантово-химических методов расчета // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – № 3. – С. 73–78.

4. Кравцов А.В., Попок Е.В., Юрьев Е.М. Изучение механизма превращения СО на Zn-Cu-Al-катализаторе с помощью квантово-химических методов расчетов // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 318. – № 3. – С. 69–72.

Другие публикации:

5. Коробочкин В.В., Кравцов А.В., Попок Е.В. Анализ эффектов увеличения производительности установок синтеза метанола с применением метода математического моделирования // Промышленная химия и катализ. – М.: РХТУ им. Менделеева. – 2012. – Вып. 185. – С. 108–114.

6. Попок Е.В., Юрьев Е.М. Математическое моделирование процесса синтеза метанола с учетом поверхностного механизма реакций // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XI Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов - Томск, ТПУ, 12-14 мая 2010. – Томск: Изд. ТПУ, 2010. – с. 98–100.

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

8. Попок Е.В., Юрьев Е.М. Изучение синтеза метанола на Zn-Cu-Al-катализаторе с помощью квантово-химических методов расчета // Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул: V школа-семинар молодых ученых, Иваново, 20–22 Апреля 2011. – Иваново: ИГУ, 2011 – С. 190–193.

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

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

11. Попок Е.В., Юрьев Е.М. Математическое моделирование процесса синтеза метанола с учетом поверхностного механизма реакций // Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса: материалы Всероссийской научной школы для молодежи - Казань, 19–21 сентября 2010. – Казань: КазГТУ, 2010. – С. 95.

12. Попок Е.В. Определение поверхностного механизма реакций синтеза метанола на Zn-Cu-Al-катализаторе // Современные технологии и результаты геологических исследований в изучении и освоении недр Земли: научные труды лауреатов Всероссийского конкурса научно-исследовательских работ студентов и аспирантов

в области наук о Земле в рамках Всероссийского Фестиваля науки. – Томск : Изд-во ТПУ. – 2011 – С. 301–304.

13. Грибанова К.А., Юрьев Е.М., Попок Е.В. Математическое моделирование процесса синтеза метанола // Всероссийский конкурс научно-исследовательских работ бакалавров в области химии: сборник тезисов докладов. – Уфа, 7–9 ноября 2010. – Уфа: БашГУ, 2010. – с. 26.

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

15. Кравцов А.В., Попок Е.В., Юрьев Е.М. Исследование процесса синтеза метанола на низкотемпературном катализаторе с помощью квантово-химических методов расчетов // Химия и химическая технология: Материалы I Международной Российско-Казахстанской конференции, Томск, 26–29 Апреля 2011. – Томск: Изд-во ТПУ, 2011. – С. 811–815.

16. Попок Е.В., Кравцов А.В., Юрьев Е.М. Исследование катализаторов низкотемпературного синтеза метанола с использованием методов квантовой химии // Катализ: от науки к промышленности: сборник трудов Всероссийской научной школы-конференции молодых учёных, Томск, 21–24 Ноября 2011. – Томск: Изд-во ТПУ, 2011. – С. 135-136.

17. Попок Е.В., Юрьев Е.М., Грибанова К.А. Низкотемпературный синтез метанола: моделирование и оптимизация // Материалы II-ой международной Казахстанско-Российской конференции по химии и химической технологии, Казахстан, Караганда, 28 февраля – 2 марта 2012. Изд-во КарГУ, 2012. – С. 288–292.

18. Popok E.V., Kravtsov A.V., Youriev E.M. Mathematical modelling of process of methanol synthesis with the surface mechanism of reactions taken into account //CHEMREACTOR-19: XIX International Conference on Chemical Reactors - Vienna, Austria, September 5-9, 2010. – Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis, 2010. – С. 304–305.

19. Кравцов А.В., Попок Е.В., Юрьев Е.М. Акт о внедрении технологической системы моделирования реактора синтеза метанола на установку М-750 ООО «Сибметакхим».

20. Юрьев Е.М. Попок Е.В. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ, № 212617240, Моделирующая система низкотемпературного синтеза метанола.

Подписано в печать 20.11.2012 г.
Формат А4/2. Ризография
Печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ № 18/11-12
Отпечатано в ООО «Позитив-НБ»
634050 г. Томск, пр. Ленина 34а