

УДК 661.721.41:544.478-03:544.18

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ УСТАНОВОК  
СИНТЕЗА МЕТАНОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА  
МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

**Коробочкин В.В., Кравцов А.В., Попок Е.В.**

*ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,  
Томск, e-mail: evgen-san@inbox.ru*

Проведено исследование поверхностного механизма синтеза метанола на низкотемпературном Zn–Cu–Al-катализаторе. Составлена математическая модель процесса, учитывающая реакции, протекающие на поверхности катализатора. Разработанная математическая модель основана на допущении того, что процесс протекает в кинетической области и реактор работает в режиме идеального вытеснения. С использованием разработанной математической модели проведена оценка эффективности модернизации технологической схемы установки М-750, основанной на внедрении в технологическую схему дополнительного реактора предкатализа. Показано, что оптимальный объем катализатора в реакторе предкатализа составляет 30 м<sup>3</sup>, при этом возможно увеличение общей производительности установки синтеза на 9,8%. Показано, что в связи с изменением режима работы первой полки катализатора не будет происходить его преждевременной дезактивации.

**Ключевые слова:** синтез метанола, математическое моделирование

**THE INCREASE OF EFFECTIVENESS OF METHANOL SYNTHESIS  
INSTALLATIONS WITH THE USE OF THE METHOD  
OF MATHEMATICAL MODELLING**

**Korobochkin V.V., Kravtsov A.V., Popok E.V.**

*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: evgen-san@inbox.ru*

The research of the superficial mechanism of synthesis of methanol on the low-temperature Zn–Cu–Al-catalyst was explored. The mathematical model of process, that allows reactions, proceeding on a catalyst surface is made. The mathematical model is based on the assumption that the process proceeds in the kinetic sphere and the reactor operates in plug flow. With use of the developed mathematical model, the assessment of efficiency of modernization of the technological scheme of the M-750 installation, based on introduction in the technological scheme of the reactor of a precatalysis is created. It is shown that the optimum volume of the catalyst in the reactor of a precatalysis equals 30 m<sup>3</sup>, the productivity of installation of synthesis increases up to 9,8%. It is shown that due to changes in the regime of the first regiments of the catalyst will not come to a premature deactivation.

**Keywords:** methanol synthesis, mathematical modeling

Метанол относится к числу основных крупнотоннажных продуктов химической промышленности. На его основе вырабатывается большое количество важнейших химических соединений – органические химикаты, синтетические смолы и пластмассы, волокна, пестициды, фармацевтические препараты, метилтретбутиловый и третиловый эфиры, использующиеся в качестве октаноповышающих добавок. Метанол применяется также в качестве частичного или полного заменителя автомобильных топлив [2]. Спрос и предложение на метиловый спирт в мире с начала 90-х годов до настоящего времени только увеличивался [9].

По состоянию на 2011 год в мире производится более 45 млн т. метанола в год, на Россию приходится порядка 3 млн т. Производительность крупнейших предприятий синтеза метанола в России, работающих по низкотемпературному способу, составляет: ОАО «Метафракс» (г. Губаха, Пермская область) – 1 млн т метанола в год; ОАО «Тольяттиазот» (Самарская область) – более 900 тыс. т в год; ЗАО «Сибметакхим» (г. Томск) – 750 тыс. т в год. [9].

Для повышения производительности существующих промышленных установок синтеза метанола одним из наиболее эффективных является метод математического моделирования. Использование математической модели позволяет рассчитать положительные и отрицательные эффекты от модификации технологической схемы процесса: изменение производительности установки, дезактивацию катализатора и т.д.

Целью данной работы стало составление математической модели реактора синтеза метанола на низкотемпературном Zn–Cu–Al-катализаторе, а также определение изменения производительности от возможных вариантов реконструкции установок синтеза метанола.

Объектом исследования является установка синтеза метанола М-750. Принципиальная технологическая схема приведена на рис. 1.

Свежий синтез-газ I, смешиваясь с циркуляционным газом, разделяется на два потока и поступает к основным реакторам синтеза. Первый поток, пройдя каскад рекуперационных теплообменников, поступа-

ет 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 аппа-

рат воздушного охлаждения и дальнейшее разделение в сепараторе 2. Отделенный газ возвращается на смешение со свежим синтез-газом, смесь метанола и воды (метанол-сырец) направляется на дальнейшее разделение.

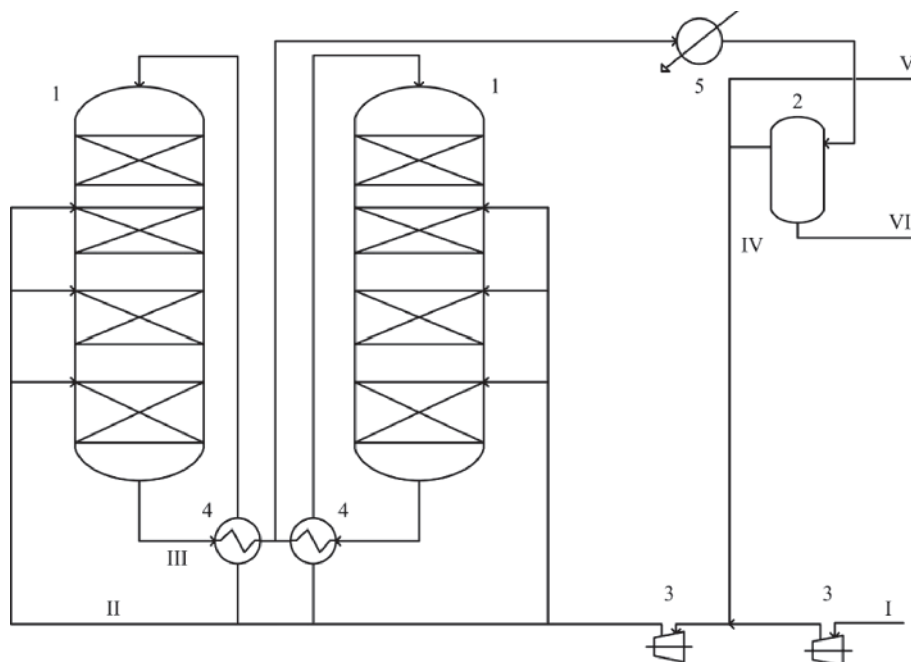


Рис. 1. Принципиальная схема установки М-750:

1 – основные 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

При составлении модели использовался поверхностный механизм синтеза метанола, основанный на образовании положительно заряженного хемосорбированного комплекса  $\text{Me}-\text{CO}$ , приведенный в работе [8].

Для подтверждения выбранного механизма синтеза и установления структуры активного центра авторами была проведена серия квантово-химических расчетов. Результаты расчетов приведены в работе [5]. Также были рассчитаны основные кинетические параметры реакций, протекающих на поверхности катализатора синтеза между адсорбированными веществами. Была подтверждена структура активного центра катализатора, основанная на внедрении в кристаллическую решетку оксида цинка атомов меди, выявлена лимитирующая стадия процесса – адсорбция водорода на поверхности катализатора.

Дальнейшим этапом стал выбор кинетической модели. В научной литературе предложено несколько видов кинетических моделей, с разной точностью описывающих

основные закономерности синтеза метанола на лабораторных и промышленных установках. Одной из первых моделей была модель А.А. Караваева [3], в которой лимитирующей стадией была адсорбция водорода на поверхности катализатора. В дальнейшем Ф.С. Шуб и М.И. Темкин описали полученные результаты своими закономерностями [6]. В зарубежной литературе наиболее полное математическое описание процесса приведено авторами [10, 11]. В настоящее время также проводится разработка новых кинетических моделей и уточнение параметров для уже созданных.

В настоящей работе авторы рассматривают схему синтеза метанола с учетом реакций, протекающих на поверхности  $\text{Zn}-\text{Cu}-\text{Al}$ -катализатора, брутто-реакции которой имеют следующий вид:

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

Для приведенного механизма синтеза метанола в дальнейших расчетах была выбрана кинетическая модель, приведенная в работе [12]. Значения скорости целе-

вой реакции синтеза метанола (1), конверсии CO (2), синтеза диметилового эфира (3) и образования метана (4) для данной модели имеют следующий вид:

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

$$r_2 = \frac{k_1 K_{CO_2} K_{H_2}^{0.5} (P_{CO_2} P_{H_2} - P_{CO} P_{H_2O} / K_{p_2}) / P_{H_2}^{0.5}}{(1 + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O}) (1 + K_{CO_2} P_{CO_2})}; \quad (2)$$

$$r_3 = \frac{k_{DME} K_{CH_3OH}^2 (C_{CH_3OH}^2 - ((C_{H_2O} C_{DME}) / K_{p,DME}))}{(1 + 2\sqrt{K_{CH_3OH} C_{CH_3OH}} + K_{H_2O,DME} C_{H_2O})^4}; \quad (3)$$

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

где  $k$  – константа скорости соответствующей реакции;  $K$  – константа равновесия по соответствующему веществу;  $P$  – парциальное давление соответствующего компонента, Па;  $C$  – концентрация соответствующего компонента, моль/м<sup>3</sup>.

При составлении модели сделано допущение того, что процесс реализуется в кинетической области, что подтверждается литературными данными [3].

В пользу отсутствия внутридиффузионных осложнений говорят малые кинетические диаметры 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. Катализаторы синтеза метанола, судя по приведенным данным [7], имеют характеристический размер пор 50–70 нм, что значительно больше кинетических диаметров молекул H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH, которые колеблются от 2 до 5 Å. Таким образом, скорость процесса определяется скоростью химических реакций на поверхности катализатора, имеющих математическое выражение (1) – (4).

Модель реактора составлена с учетом того, что в слое катализатора реализуется режим идеального вытеснения. Выбор гидродинамической модели идеального вытеснения подтвержден высокими значениями диффузионных и тепловых критериев Пекле, принимающих в низкотемпературном синтезе метанола значения около 2000 [1]. Также выбор гидродинамического режима подтверждается промышленными данными

с установки М-750, согласно которым не происходит значительного изменения температуры по поперечному сечению катализатора.

Согласно представленной выше схеме превращений веществ, уравнения материального баланса математической модели имеют следующий вид:

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

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.

Моделирующий алгоритм решения уравнений математической модели был реализован в виде компьютерной программы. Для решения дифференциальных уравнений использовался метод Эйлера. Таким образом, разработанная компьютерная программа может прогнозировать работу полки катализатора заданного размера и определять изменение концентраций веществ по ее длине.

С использованием промышленных данных был составлен алгоритм дезактивации низкотемпературного Zn–Cu–Al-катализатора. Одной из основных причин прекращения эксплуатации катализатора в реакторе синтеза метанола является уменьшение его производительности вследствие снижения активности катализатора. Основным фактором снижения активности является перепад температур по слою катализатора.

На созданной программе была проведена серия расчетов для оценки точности составления математической модели и разработки рекомендаций по увеличению производительности установки синтеза метанола. Для проверки математической моде-

ли на адекватность использовались проектные и технологические данные с установки типа М-750, результаты расчетов приведены в работе [8].

Одним из важнейших функций математической модели химико-технологического процесса является возможность расчета различных вариантов модернизации реакторного блока.

Далее в работе был рассмотрен вариант повышения производительности установки синтеза метанола без увеличения объема катализатора – внедрение в технологическую схему реактора предкатализа. Принципиальная схема установки с реактором предкатализа приведена на рис. 2.

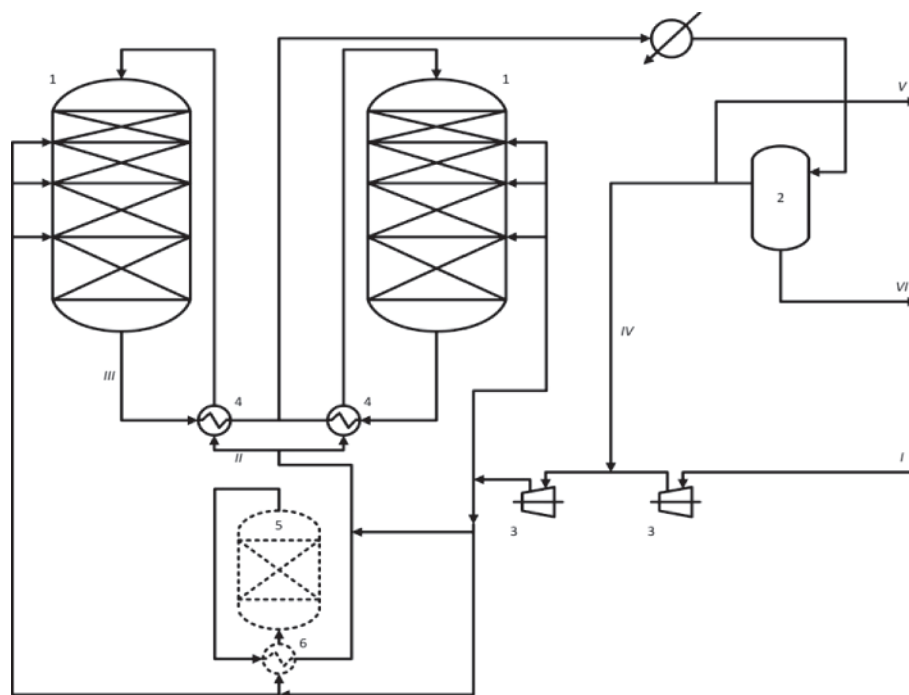


Рис. 2. Технологическая схема установки синтеза метанола с реактором предкатализа: 1 – основной реактор синтеза; 2 – сепаратор метанола; 3 – компрессор; 4 – рекуперационный теплообменник; 5 – реактор предкатализа; 6 – теплообменник для реактора предкатализа; I – свежий синтез-газ; II – циркуляционный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

С помощью разработанной модели был найден оптимальный вариант перераспределения объема катализатора между основными реакторами и дополнительным реактором предкатализа. Также был оценен режим работы основных реакторов при данном варианте работы предварительного реактора. Результаты расчетов приведены на рис. 3, основные технологические параметры работы установки с оптимальным объемом катализатора в реакторе предкатализа приведены в таблице.

Как видно из представленных данных, максимальный выход метанола-сырца на-

блюдается при объеме реактора предкатализа 30 м<sup>3</sup>. Дальнейшее увеличение объема катализатора приводит к уменьшению производительности установки, что связано с приближением состава газа на выходе из дополнительно реактора к равновесному и соответственно уменьшению производительности основных реакторов. Максимальное увеличение производительности установки 10522 кг/ч метанола-сырца, что составляет 9,8% от проектной производительности. Рост производительности достигается без дополнительной нагрузки по свежему синтез-газу и без увеличения общего

объема катализатора. Использование для нагрева сырья и охлаждения продуктов реакуперационных теплообменных аппаратов

позволяет снизить энергетические затраты и, в конечном итоге, увеличить эффективность производства.

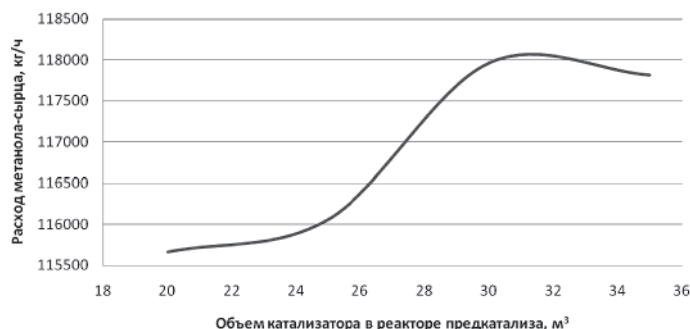


Рис. 3. Зависимость расхода метанола-сырца от объема катализатора в реакторе предкатализа

Основные технологические параметры установки синтеза метанола при объеме катализатора в реакторе предкатализа 30 м³

Технологический параметр	Значение
Общий расход газа на установку, тыс. нм³/ч	1861,6
Расход газа:	
в реактор предкатализа, тыс. нм³/ч	500
на 1 полку основного реактора, тыс. нм³/ч	414,9
на 1-й байпасный поток, тыс. нм³/ч	153,3
на 2-й байпасный поток, тыс. нм³/ч	176,2
на 3-й байпасный поток, тыс. нм³/ч	181,7
Перепад температур:	
на 1-й полке катализатора, °С	51
на 2-й полке катализатора, °С	41
на 3-й полке катализатора, °С	35
на 4-й полке катализатора, °С	28
Выход метанола-сырца, кг/ч	117962

В связи с уменьшением перепада температуры на первых полках основных катализаторов их дезак-

тивация значительно уменьшается. Результаты прогнозирующих расчетов приведены на рис. 4.

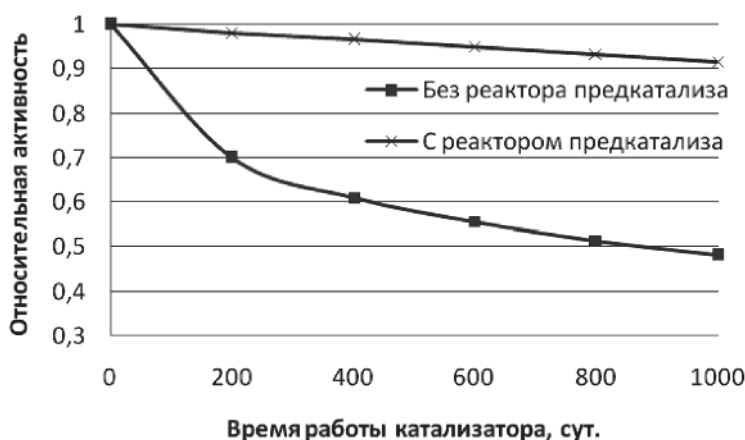


Рис. 4. Падение активности катализатора на первых полках основных реакторов синтеза метанола



Таким образом, предлагаемая схема обладает рядом преимуществ перед применяемой в настоящее время двухреакторной технологией М-750:

– процесс ведется дальше от равновесных условий, что позволяет увеличить производительность установки без увеличения объема катализатора;

– в связи с сохранением соотношения синтез-газ/объем катализатора температурный режим основных реакторов изменяется незначительно, что позволяет предотвратить преждевременную дезактивацию катализатора;

– в технологическую схему добавляется только 2 аппарата, что не требует дополнительных технологических площадей, но вместе с тем существуют и затраты по монтажу и закупке дополнительного оборудования.

### Выводы

На основе современных представлений о механизме синтеза метанола была составлена математическая модель реактора синтеза. Для составления математической модели был проведен анализ существующих представлений о схемах превращения веществ на поверхности катализатора. Выбрана наиболее подходящая модель синтеза. Для выбранной модели проведена серия квантово-химических расчетов, направленных на вычисление кинетических параметров.

Разработана математическая модель реактора синтеза метанола, основанная на допущении того, что процесс протекает в кинетической области и реактор работает в режиме идеального вытеснения.

Рассчитан вариант реконструкции установки, с внедрением в технологическую схему реактора предкатализа, рассчитан оптимальный объем катализатора в данном аппарате. Показано, что в случае такой модернизации производительность увеличивается на 9,8% без увеличения объемного расхода перерабатываемого газа и объема катализатора. Также установлено, что изменение режима не приведет к преждевременной дезактивации катализатора в основных реакторах.

### Список литературы

1. Бесков В.С., Флокк В. Моделирование каталитических процессов и реакторов. – М.: Химия, 1991. – 256 с.
2. Брагинский О.Б. Мировая нефтехимическая промышленность. – М.: Наука, 2003. – С. 172–179.
3. Караваяев М.М., Мастеров А.П. Производство метанола. – М.: Химия, 1973. – 160 с.
4. Кравцов А.В. О динамических особенностях механизма реакции гидрирования окиси углерода // Вопросы кинетики и катализа; межвузовский сборник. – Иваново: Наука, 1980. – С. 33–40.
5. Кравцов А.В., Попок Е.В., Юрьев Е.М. Изучение механизма превращения СО на Zn-Cu-Al-катализаторе с помощью квантово-химических расчетов // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 3, №3. – С. 69–72.
6. 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.

7. Патент USA №WO2010/146380 A1, 23.12.2010.

8. Попок Е.В., Юрьев Е.М., Кравцов А.В. Моделирование промышленного реактора низкотемпературного синтеза метанола // Фундаментальные исследования. – 2012. – №3(2). – С. 446–451.

9. Рынок метанола. – Электронный интернет-ресурс <http://methaprocess.ru>. – Дата обращения 26.12.2011.

10. Graaf G.H., Scholtens H., Stamhuis E.J. Intra-particle diffusion limitations in low-pressure methanol synthesis // Chemical Engineering Science. – 1990. – Vol. 45, №4. – P. 773–783.

11. 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.

12. Lim H.W., Park M.J., Kang S.H. Modeling of the kinetics for methanol synthesis using Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalyst: influence of carbon dioxide during hydrogenation // Ind. Eng. Chem. Res. – 2009. – V. 23, № 48. – P. 10448–10455.

13. Weigel J., Koepfel R., Baiker A. Surface species in CO and CO<sub>2</sub> hydrogenation over copper/zirconia: on the methanol synthesis mechanism // Langmuir. – 1996. – № 12. – P. 5319–5329.

### References

1. Beskov V.S., Flokk V. Modelirovaniyekataliticheskikh protsessov i reaktorov [The modeling of catalytic processes and reactors], Moscow, KhimiyaPubl, 1991. 256 p.
2. Braginskiy O.B. Mirovayaneftfhimicheskayapromyshlennost [World's petrochemicals industry], Moscow, NaukaPubl, 2003. pp. 171–179.
3. Karavaev M.M., Masterov A.P. Proizvodstvometanola [Methanol production], Moscow, KhimiyaPubl, 1973. 160 p.
4. Kravtsov A.V. Voprosykinetiki i kataliza – Questions of kinetic and catalysis, 1980, pp. 33–40.
5. Kravtsov A.V., Popok E.V., Yurev E.M. IzvestiyaTomskogopolitehnicheskogouniversiteta – Tomsk polytechnic university bulletin, 2011, V.3, no. 3, pp. 69–72.
6. Kuznetsov V.D., Shub V.S., Temkin M.I. Kinetika i kataliz – Kinetic and catalysis, 1984, V. 25, no. 3, pp. 606–613.
7. Patent USA №WO2010/146380 A1, 23.12.2010.
8. Popok E.V., Yurev E.M., Kravtsov A.V. Fundamentalnyeyssledovaniya – The fundamentalresearches, 2012, no. 3(2), pp. 446–452.
9. Methanol market (2011) Available at <http://methaprocess.ru>(accessed 26 December 2011).
10. Graaf G.H., Scholtens H., Stamhuis E.J. Intra-particle diffusion limitations in low-pressure methanol synthesis // Chemical Engineering Science. 1990. Vol. 45. no. 4. pp. 773–783.
11. Graaf G.H., Stamhuis E.J., Beenackersz A.A. Kinetics of low-pressure methanol synthesis // Chemical Engineering Science. 1988. Vol. 43. no. 12. pp. 3185–3195.
12. Lim H.W., Park M.J., Kang S.H. Modeling of the kinetics for methanol synthesis using Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalyst: influence of carbon dioxide during hydrogenation // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 23. no. 48. pp. 10448–10455.
13. Weigel J., Koepfel R., Baiker A. Surface species in CO and CO<sub>2</sub> hydrogenation over copper/zirconia: on the methanol synthesis mechanism // Langmuir. 1996. no. 12. pp. 5319–5329.

### Рецензенты:

Курина Л.Н., д.х.н., профессор кафедры Томского государственного университета, г. Томск;

Сваровский А.Я., д.т.н., профессор Северского технологического института Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ».

Работа поступила в редакцию 03.07.2012.