

Синтез метанола в системе проточных реакторов

А.В. Черепнова, А.А. Лендер, А.Г. Краснянская, Н.А. Бондарева

Государственный научно-исследовательский и проектный институт химических технологий "Химтехнология",

Украина, 93400 Луганская обл. Северодонецк, ул. Вилесова, 1; факс: (06452) 2-53-67

Экспериментальным и расчетным путем исследован процесс синтеза метанола в отдельном реакторе и системе проточных реакторов. Получены зависимости производительности катализатора от времени контакта и состава газа в широких пределах изменения концентраций исходных компонентов. Установлено, что благодаря работе на газовых смесях с высоким парциальным давлением оксида углерода в проточных реакторах с интенсивным отводом тепла получена удельная производительность катализатора, многократно превышающая аналогичное значение, достигаемое в системе с рециклом. Определен оптимальный состав газовой смеси, позволяющий производить глубокую переработку синтез-газа в системе проточных реакторов без циркуляции газа с использованием минимального количества реакторов (от 1 до 3). Полученные данные дают возможность разрабатывать новые технологические схемы синтеза метанола, исключая циркуляцию газовой смеси и оптимизировать двухстадийные процессы получения метанола

Как указывалось ранее [1, 2], исследование физико-химических основ процесса синтеза метанола дало возможность обосновать новую двухстадийную технологическую схему его получения с применением на первой стадии проточных реакторов, на второй – реактора с газовым рециклом [3]. Новая технология по сравнению с традиционной обладает значительными преимуществами, так как, во-первых, позволяет достичь двукратного и большего увеличения удельной производительности катализатора, во-вторых, более рационально использовать тепло реакции, и открывает возможность создания гибких, легко перестраиваемых и регулируемых по мощности технологических линий на базе стандартных модулей, что очень важно в условиях быстро меняющейся конъюнктуры.

Если закономерности синтеза метанола в реакторах с газовым рециклом хорошо изучены и многократно проверены в промышленной практике, то синтез метанола в проточном реакторе или системе проточных реакторов исследован недостаточно. Между тем для разработки новых технологических схем необходимы конкретные рекомендации как по параметрам ведения процесса, так и по конструкции основных аппаратов.

Данная работа посвящена частичному решению этой проблемы, а именно: исследованию закономерностей протекания процесса синтеза метанола в отдельном проточном реакторе и системе проточных реакторов в зависимости от состава газовой смеси.

Высокопроизводительный синтез метанола в проточном реакторе возможен только при условии интенсивного отвода тепла реакции. Современная техника позволяет осуществить такой процесс, который протекает практически в изотермических условиях: так фирмой "Лурги" для синтеза метанола разработан трубчатый реактор, а в институте – новый универсальный тип реактора с подвижным слоем твердого мелкодисперсного теплоносителя.

Экспериментальным путем установлено, что в проточном реакторе выгодно получать метанол при температуре 250–260 °С, т. е. в оптимальной области, где можно достичь наиболее высокой скорости процесса, а также получать за счет тепла реакции водяной пар среднего давления (≈ 4 МПа) и использовать его в технологических целях.

Поэтому все эксперименты были выполнены при температуре 250 °С на опытной установке с однорядным изотермическим реактором конструкции М.И. Темкина и Н.В. Кульковой [4]. В качестве сырья использовались пищевая углекислота, технический водород и конвертированный газ производства метанола. Анализы состава газовых потоков и метанола-сырца на содержание воды выполнялись на хроматографе ЛХМ-8МД с колонками, заполненными соответственно активированным углем СКТ и порпаком N. Для определения состава органической части метанола-сырца использовался хроматограф Цвет-100 с пламенно-ионизационным детектором (колонка заполнена целитом-545, на который нанесена НЖФ ПЭГ-400).

Эксперименты проводились на высокоактивных образцах медьсодержащего катализатора непосредственно после его восстановления. Выполнены также расчетные исследования с использованием компьютерных программ, основанных на теоретической кинетической модели, предложенной А.Я. Розовским [5].

Учитывая, что в качестве сырья для синтеза метанола могут применяться газовые смеси, полученные из углеводородного сырья с использованием разных технологических процессов, а также отбросные газы ряда производств, представляло интерес изучить влияние состава газа в широких пределах изменения концентраций исходных компонентов. Как показали исследования, наиболее важной характеристикой исходного газа, определяющей скорость процесса и степень превращения сырья, является соотношение CO/CO_2 .

На рис. 1 представлена зависимость содержания метанола и воды в газе на выходе из реактора от соотношения CO/CO_2 в исходной газовой смеси при давлении 9 МПа и времени контакта 0,36 с. Необходимо отметить хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных (на рис. 1 кривые – расчетные, точки – экспериментальные), что свидетельствует о корректности кинетической модели, используемой в компьютерной программе.

C, %(об.)

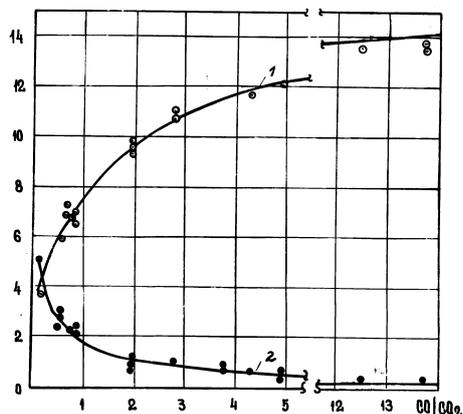
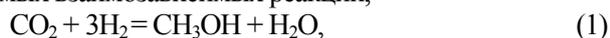


Рис. 1. Зависимость содержания (C, %(об.)) метанола (1) и воды (2) в газе на выходе из реактора от соотношения CO/CO_2 в исходном газе при температуре 250 °С, давлении 9 МПа, времени контакта 0,36 с

Представленная зависимость показывает, что к газу, поступающему на вход проточного реактора, предъявляются определенные требования по соотношению оксидов углерода. Так, с ростом соотношения CO/CO_2 от сотых долей до трех скорость образования метанола резко увеличивается. Поскольку нет сомнений, что синтез метанола идет путем гидрирования диоксида углерода в результате протекания двух обратимых взаимозависимых реакций,



такой характер зависимости может быть объяснен тормозящим действием воды. В области низких значений CO/CO_2 , при которых текущая концентрация воды выше, чем таковая метанола, вода образуется как по реакции (1), так и по уравнению (2) при восстановлении диоксида углерода до оксида углерода. При введении в исходную газовую смесь даже малых добавок CO реакция (2) меняет направление на обратное и протекает как реакция конверсии углерода водой с регенерацией CO_2 и H_2 для синтеза метанола. Именно поэтому скорость образования метанола из смесей с высоким содержанием CO выше, чем из смесей, обогащенных CO_2 .

Показана (рис. 2) экспериментальная зависимость удельной производительности катализатора от состава исходной газовой смеси при различном времени контакта, из которой следует, что процесс синтеза метанола в проточном реакторе отличается высокой эффективностью. В зависимости от времени контакта удельный сьем метанола с 1 м^3 катализатора в 1 ч составляет

от 1 до 2 т метанола. Благодаря тому что с катализатором контактирует свежий газ с высоким парциальным давлением реагирующих компонентов, производительность единицы объема катализатора значительно выше реализуемой в настоящее время в промышленных условиях в реакторах с рециркуляцией газовой смеси, которая составляет 0,1–0,4 т $\text{CH}_3\text{OH}/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$.

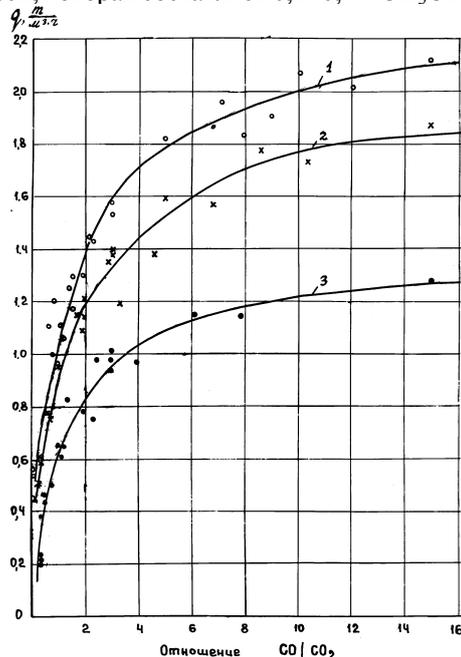


Рис. 2. Зависимость удельной производительности (q , $\text{м}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$) проточного реактора от соотношения CO/CO_2 в газе на входе в реактор ($t = 250$ °С, $P = 9$ МПа): 1 – $\tau = 0,24$ с, 2 – $\tau = 0,36$ с, 3 – $\tau = 0,72$ с

Ниже представлен сравнительный анализ синтеза метанола в проточном реакторе для двух составов газа, резко различающихся по соотношению реагирующих компонентов:

а) состав I – преимущественно диоксид углерода с соотношением CO/CO_2 , равным 0,03;

б) состава II – низкое содержание CO_2 с соотношением CO/CO_2 , равным 3.

В таблице приведены составы исходных газовых смесей и соответствующие им равновесные составы при температуре 250 °С и давлении 9 МПа.

Исходные и равновесные составы газовых смесей

Компонент	Состав I, % (об.) ($\text{CO}/\text{CO}_2 = 0,03$)		Состав II, % (об.) ($\text{CO}/\text{CO}_2 = 3,0$)	
	Исходный газ	Равновесный состав	Исходный газ	Равновесный состав
CO_2	14,7	10,54	3,75	3,82
H_2	62,36	53,02	62,50	52,70
N_2	22,00	24,18	22,00	27,26
CH_4	0,50	0,55	0,50	0,52
CO	0,44	1,15	11,25	2,80
H_2O	0,00	5,62	0,00	0,83
CH_3OH	0,00	4,95	0,00	11,84

Повышенное содержание азота в газе диктовалось условиями эксперимента, однако никак не сказывалось

на закономерностях, полученных опытным путем.

Зависимость текущих и равновесных концентраций метанола и воды, а также степени превращения суммы оксидов углерода от времени контакта для указанных составов газов представлена на рис. 3.

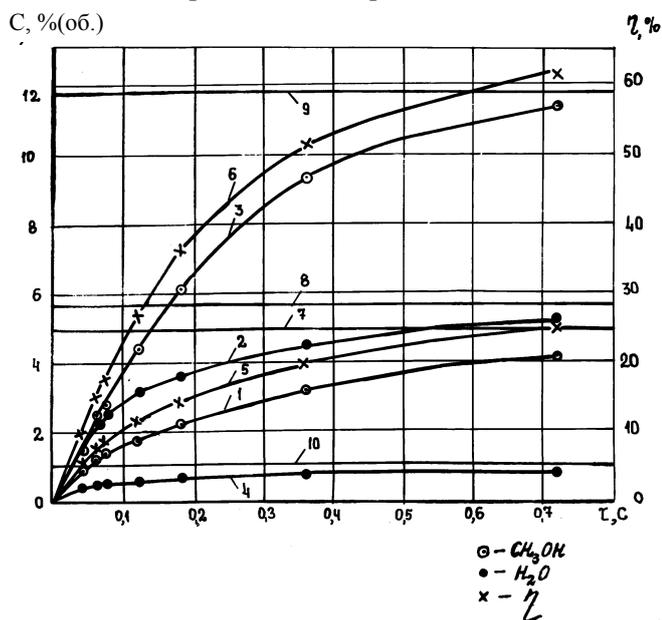


Рис. 3. Зависимость содержания (C, % (об.)) метанола и воды в газе на выходе из реактора и степени превращения суммы оксидов углерода в метанол от времени контакта ($t = 250\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 9\text{ МПа}$): 1, 2 – текущие концентрации метанола и воды для исходного газа состава I; 3, 4 – текущие концентрации метанола и воды для исходного газа состава II; 5, 6 – степень превращения оксидов углерода в метанол соответственно для исходного газа составов I и II; 7, 8 – равновесные концентрации соответственно метанола и воды для исходного газа состава I; 9, 10 – равновесные концентрации соответственно метанола и воды для исходного газа состава II

Анализируя её, отметим следующее.

1. Наблюдается большая разница в скорости процесса для сравниваемых составов газа в изученном интервале времени контакта.

2. При низком соотношении CO/CO_2 содержание воды в прореагировавшем газе выше, чем метанола, что объясняется протеканием реакции (2) в направлении восстановления диоксида углерода до CO и H_2O . Вследствие сильного торможения водой скорость синтеза метанола резко снижается при увеличении времени контакта, которое в этом случае нецелесообразно увеличивать выше 0,2 с. Кроме того, при использовании газов с низким соотношением CO/CO_2 невозможно достичь высокой степени сработки оксидов углерода в метанол, даже при большом времени контакта она не превышает 25 %.

3. При соотношении CO/CO_2 , равном трем, текущая концентрация метанола значительно выше, чем воды. Процесс образования метанола протекает с высокой скоростью вплоть до времени контакта 0,72 с, при этом

в одном проточном реакторе достигается степень сработки углеродного сырья выше 60 %.

При последовательном объединении проточных реакторов в каскад (с конденсацией продуктов реакции между ступенями каскада) в каждом отдельном реакторе сохраняются закономерности, наблюдаемые в эксперименте, однако система реакторов в целом приобретает новые свойства, которые определяются прежде всего составом газа.

Влияние состава газа и времени контакта на синтез метанола в системе проточных изотермических реакторов изучалась расчетным путем. Основные технологические параметры работы реакторов приняты теми же, что и в эксперименте: температура $250\text{ }^\circ\text{C}$, давление на входе в систему 9 МПа. При этом в исходных газовых смесях сохранялись неизменными содержание водорода, инертгов, сумма оксидов углерода, варьировалось лишь соотношение CO/CO_2 от 0,25 до 11,5. На отдельных ступенях каскада выдерживалось одинаковым и время контакта.

Выполнен сравнительный анализ основных закономерностей протекания синтеза метанола в системе, состоящей из пяти проточных реакторов, для двух граничных составов исходного газа исследуемого интервала, резко различающихся соотношением оксидов углерода: состав I – соотношение $\text{CO}/\text{CO}_2 = 11,5$; состав II – соотношение $\text{CO}/\text{CO}_2 = 0,67$.

Зависимость текущих и равновесных концентраций метанола по высоте слоя катализатора в проточных реакторах для двух указанных выше составов исходного газа представлена на рис 4.

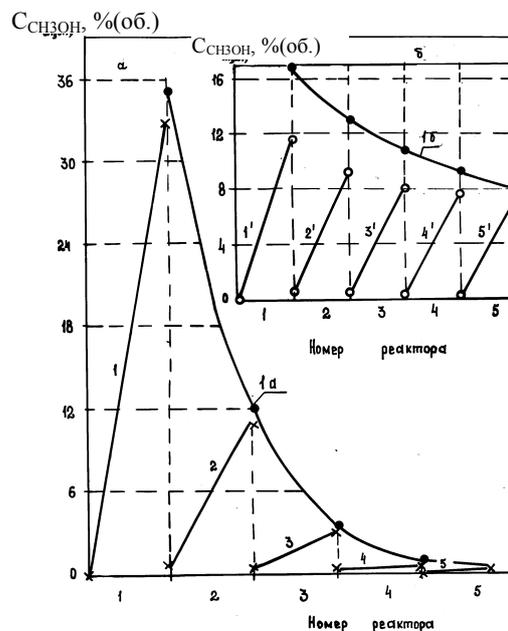


Рис. 4. Изменение текущих (1, 1'; 2, 2'; 3, 3'; 4, 4'; 5, 5') и равновесных (1а, 1б) концентраций (C, % (об.)) метанола по длине проточных реакторов, объединенных в каскад, при выведении продуктов реакции после каждого реактора: а – $\text{CO}/\text{CO}_2 = 11,5$; б – $\text{CO}/\text{CO}_2 = 0,67$ ($t = 250\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 9\text{ МПа}$, $\tau = 0,72\text{ с}$)

По мере сработки сырья изменяются количество и состав газа на входе в каждый следующий реактор, что приводит к изменению равновесных концентраций реагирующих и образующихся веществ. Связанная единым потоком газа система всякий раз после выведения продуктов реакции (CH_3OH и H_2O) максимально удаляется от равновесия и вновь стремится к нему на выходе из каждого реактора. Благодаря этому в единичном модуле системы поддерживается высокая скорость образования метанола.

Сравнивая рис. 4, а и 4, б, видим, что чем больше в исходном газе содержится диоксида углерода, тем дальше система проточных реакторов удалена от равновесия, что объясняется более низкой скоростью образования метанола вследствие сильного торможения процесса водой в случае использования смесей оксида углерода, в которых находится преимущественно CO_2 .

По мере сработки сырья и выведения продуктов реакции – CH_3OH и H_2O – от реактора к реактору изменяются производительность, количество и состав газа.

На рис. 5 представлены удельная и общая производительность и объемное соотношение CO/CO_2 в системе проточных реакторов, из которого следует, что по мере сработки сырья и выведения продуктов реакции от реактора к реактору снижается соотношение CO/CO_2 . При этом чем больше время контакта и чем выше соотношение CO/CO_2 было в исходном газе, тем более резкое падение этой характеристики газа можно наблюдать. Симбатно изменению CO/CO_2 уменьшается и производительность отдельного проточного реактора в каскаде. При высоком содержании CO_2 в исходном газе и низком времени контакта отмечается более плавное снижение объемного соотношения CO/CO_2 и производительности единичного модуля, а общая производительность системы значительно ниже, чем при использовании смесей из CO и H_2 .

На рис. 6 приведены кривые изменения удельной производительности катализатора и степени превращения сырья для двух составов газа с объемным соотношением CO/CO_2 11,5 и 0,67 при сохранении на каждой ступени каскада времени контакта 0,72 с (рис. 6, а) и 0,36 с (рис. 6, б), из которого видно, что в системе проточных реакторов удельная производительность единичного реактора уменьшается, а общая степень сработки углеродного сырья возрастает. Для газов с высоким содержанием CO_2 удельная производительность по метанолу довольно низкая и плавно изменяется от 0,7 до 0,4 т $\text{CH}_3\text{OH}/\text{м}^3$ (кт·ч) и от 0,9 до 0,7 т $\text{CH}_3\text{OH}/\text{м}^3$ (кт·ч) (для времени контакта, равного соответственно 0,72 и 0,36 с). При использовании газовых смесей с высоким содержанием CO удельная производительность катализатора в лобовых реакторах очень высока и составляет 1,5 т $\text{CH}_3\text{OH}/\text{м}^3$ (кт·ч) и 2,5 т $\text{CH}_3\text{OH}/\text{м}^3$ (кт·ч) (для времени контакта, равного соответственно 0,72 и 0,36 с), а затем резко падает по мере сработки сырья.

Установлено также (рис. 6), что при получении метанола из газовых смесей диоксида углерода и водорода невозможно добиться полной сработки сырья даже в каскаде из пяти реакторов при высоком времени контакта. Если же для синтеза метанола использовать газ с высоким соотношением CO/CO_2 , то для достижения высоких производительности и степени превращения суммы углерода (90–95 %) достаточно двух проточных реакторов, объединенных в каскад. Естественно, что капитальные и эксплуатационные расходы при этом будут гораздо ниже. Данное обстоятельство необходимо иметь в виду как при оптимизации двухстадийного процесса синтеза метанола, так и при разработке технологических схем синтеза метанола в системе проточных реакторов, где исключается рециркуляция непрореагировавшей газовой смеси.

Выводы

1. Экспериментальным и расчетным путем исследован процесс синтеза метанола в системе проточных реакторов в широких пределах изменения концентраций реагирующих компонентов из газовых смесей, полученных любыми способами конверсии, или из отбросных газов ряда производств.

2. Установлено, что удельная производительность катализатора в отдельном проточном реакторе и системе проточных реакторов в целом многократно превышает аналогичный показатель, реализуемый сегодня в промышленности. При исключении затрат на циркуляцию газовой смеси и упрощении технологии достигается высокая степень переработки углеродного сырья в метанол.

3. Количество реакторов в системе и объем единичного модуля зависят от состава исходного газа, активности катализатора и от того, требуется ли полная сработка сырья, будет ли каскад проточных реакторов завершаться циркуляционным контуром или энергетическим блоком. Ввод или вывод одного из проточных реакторов позволяет легко регулировать мощность установки, учитывая конъюнктурный спрос на метанол.

Література

1. Розовский А.Я., Лендер Ю.В., Лендер А.А. и др., *Хим. пром-сть*, 1990, (11), 653.
2. Розовский А.Я., *Кинетика и катализ*, 1999, **40** (3), 358.
3. Розовский А.Я., Лин Г.И., Локтев С.М., *А. с. №1442514*, опублик. 07.12.88 г.
4. Темкин М.И., Кулькова Н.В., *Кинетика и катализ*, 1969, **10** (2), 461.
5. Розовский А.Я., Лин Г.И., *Теоретические основы процесса синтеза метанола*, Москва, Химия, 1990.

Поступила в редакцию 12 октября 2000 г.

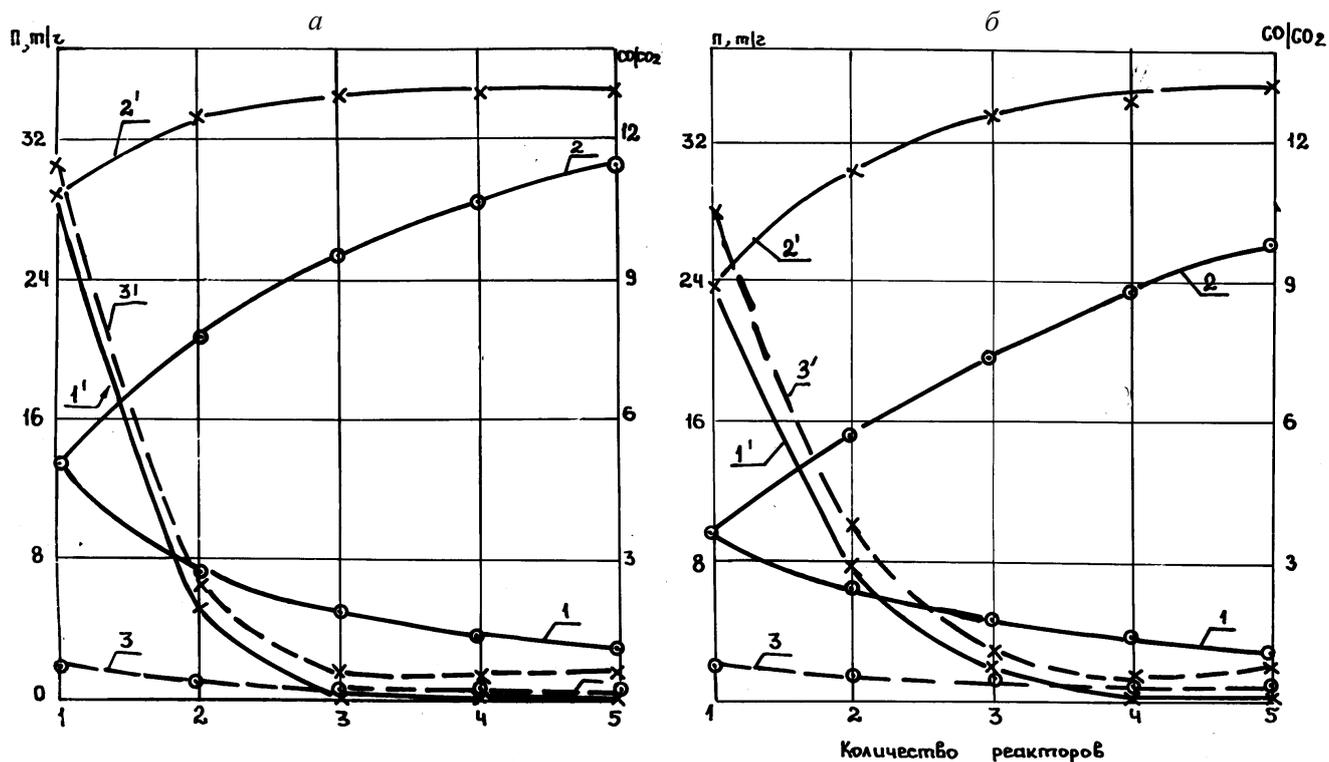


Рис. 5. Изменение производительности (Π , м³/ч) отдельного реактора (1, 1'), общей производительности (2, 2') и объемного соотношения CO/CO₂ (3, 3') в системе проточных реакторов: А – $\tau = 0,72$ с, Б – $\tau = 0,36$ с; а – CO/CO₂ на входе, равное 11,5; б – CO/CO₂ на входе, равное 0,67 ($t = 250$ °С, $P = 9$ МПа)

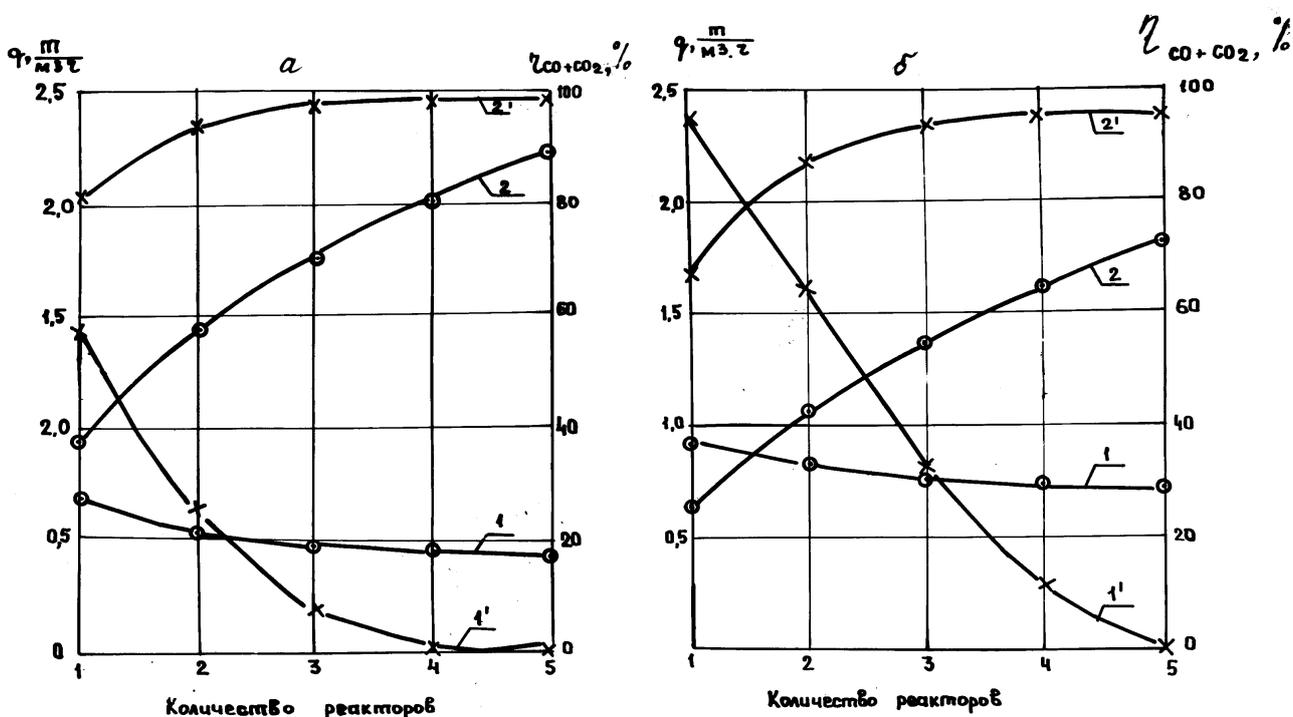


Рис. 6. Изменение удельной производительности (q , м³/(м³·ч)) (1, 1') и степени превращения оксидов углерода (η_{CO+CO_2} , %) в системе проточных реакторов: А – $\tau = 0,72$ с, Б – $\tau = 0,36$ с; а – CO/CO₂ на входе, равное 11,5; б – CO/CO₂ на входе, равное 0,67 ($t = 250$ °С, $P = 9$ МПа)

Синтез метанолу в системі проточних реакторів

А.В. Черепнова, А.А. Лендер, А.Г. Краснянська, Н.А. Бондарєва

*Державний науково-дослідний і проектний інститут хімічної технології "Хімотехнологія",
Україна, 93400 Луганська обл., Северодонецьк, вул. Вілесова, 1; факс: (06452) 2-53-67*

Експериментальним і розрахунковим шляхом досліджено процес синтезу метанолу в окремому реакторі і системі проточних реакторів. Одержано залежності продуктивності каталізатора від часу контакту і складу газу в широких межах змінення концентрацій вихідних компонентів. Встановлено, що завдяки роботі на газових сумішах з високим парціальним тиском оксиду вуглецю в проточних реакторах з інтенсивним відведенням тепла получена питома продуктивність каталізатора, яка в декілька разів перевищує аналогічне значення, досягнуте в системі з рециклом. Визначено оптимальний склад газової суміші, що дозволяє проводити глибоку переробку синтез-газу в системі проточних реакторів без циркуляції газу з використанням мінімальної кількості реакторів (від 1 до 3). Одержані дані дозволяють розробляти нові технологічні схеми синтезу метанолу, що виключають циркуляцію газової суміші та оптимізувати двостадійні процеси виробництва метанолу.

Methanol synthesis in system of flow reactors

A.V. Cherepnova, A.A. Lender, A.G. Krasnyanskaya, N.V. Bondareva

*State Design and Research Institute of chemical technology "Khimtekhнологія",
1, Vilesov Str., Severodonetsk, Lugansk region, 93400, Ukraine, Fax: (06452) 2-53-67*

Experimental investigations and calculation have been carried out on methanol synthesis in a single unit and in a system of flow reactors. Dependence of catalyst yields on contact time and gas compositions within a wide range of starting components concentrations have been obtained. It has been established that the operation employing gaseous mixtures with a high partial carbon oxide pressure in flow reactors with intensive heat removal will provide a specific catalyst yield many times exceeding the similar value obtained in a recycle system. An optimum gas mixture composition has been established enabling a deep syngas processing in the flow reactors system without gas recycle using minimal quantity of reactors (from 1 to 3). The obtained data allow to develop novel methanol synthesis process diagrams excluding gaseous mixture recycle and to optimize two-stage methanol processes.