

УДК 661.721.41:544.478-03:544.18

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННОГО РЕАКТОРА
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА МЕТАНОЛА****Попок Е.В., Юрьев Е.М., Кравцов А.В.***ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Томск, e-mail: evgen-san@inbox.ru*

Исследован процесс низкотемпературного синтеза метанола на Zn-Cu-Al-катализаторе. На основании современных представлений о поверхностном механизме синтеза составлена схема превращения веществ на катализаторе. Разработана математическая модель реактора синтеза метанола, реализованная в виде компьютерной программы. Модель составлена с учетом того, что в реакторе реализуется режим идеального вытеснения, отсутствуют внутридиффузионные осложнения и процесс протекает в кинетической области. С использованием промышленных данных с установки М-750 проведена проверка математической модели на адекватность. Адекватность разработанной модели подтверждается разницей между промышленными и расчетными концентрациями веществ, которая не превышает 0,5% мольн. Разработанная компьютерная программа универсальна и применима для всех подобных реакторов синтеза метанола различной производительности.

Ключевые слова: метанол, математическое моделирование**MATHEMATICAL MODELING OF LOW TEMPERATURE REACTOR
OF METHANOL SYNTHESIS****Popok E.V., Yurev E.M., Kravtsov A.V.***National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: evgen-san@inbox.ru*

The authors of this paper, were studied a process of the low temperature methanol synthesis on the Zn-Cu-Al-catalyst, and also studied the basic modern concepts of the mechanism of surface fusion. The scheme of the transformation of substances on the catalyst was composed. Moreover, the mathematical model for the reactor of methanol synthesis was finished as a computer program. The model is built with the statements, that there is realizing the regime of plug flow reactor, also there are no complications of intradiffusion and the process proceeds in the kinetic field. With the use of industrial data set from M-750, the check on the adequacy of the mathematical model was successful completed. The difference between industrial and calculated concentrations of the substances does not exceed 0,5% mol, that gives opportunity to make the conclusion about the adequacy of the model. The computer program is universal and applicable to all similar methanol synthesis reactors of various capacities.

Keywords: methanol, mathematical modeling

В настоящее время метанол является одним из наиболее широко распространенных химических продуктов. Большая часть производимого метанола отправляется на его дальнейшую химическую переработку: на производство формальдегида, уксусной кислоты, метилтретбутилового эфира и т.д. Кроме того, метиловый спирт используется в нефтяной и газовой промышленности в качестве ингибитора гидратообразования при транспортировке нефти и газа. Еще одним направлением использования метанола является добавление в автомобильные бензины, что позволяет увеличить их октановое число без изменения конструкции двигателя внутреннего сгорания [2].

В мировом производстве метанола самым распространенным является низкотемпературный Zn-Cu-Al-катализатор, позволяющий вести процесс при температуре 220–280 °С и давлении около 6 МПа.

Целью настоящего исследования является составление математической модели реактора синтеза метанола, основанной на поверхностном механизме синтеза.

Первым этапом создания математической модели химико-технологического процесса является подробное изучение меха-

низма синтеза и составление кинетических уравнений скоростей реакций.

Несмотря на то, что процесс производства метилового спирта не является новым, в современной литературе существует несколько представлений о механизме его синтеза. Первое представление основано на том, что ключевым веществом в процессе синтеза является СО. Согласно данному утверждению СО адсорбируется на поверхности катализатора с образованием положительно заряженного хемосорбированного комплекса. Водород под действием высокого давления и температуры, взаимодействуя с поверхностью катализатора, приобретает эффективный отрицательный заряд. В ходе взаимодействия происходит разрыхление связи в адсорбированной молекулой СО, с последующим внедрением активированного водорода с образованием промежуточных хемосорбированных комплексов и отщеплением образовавшейся молекулы метанола с поверхности катализатора [3]. Схема превращений веществ для данного механизма синтеза приведена на рис. 1. Согласно данной схеме источник атома кислорода в молекуле метилового спирта является СО.

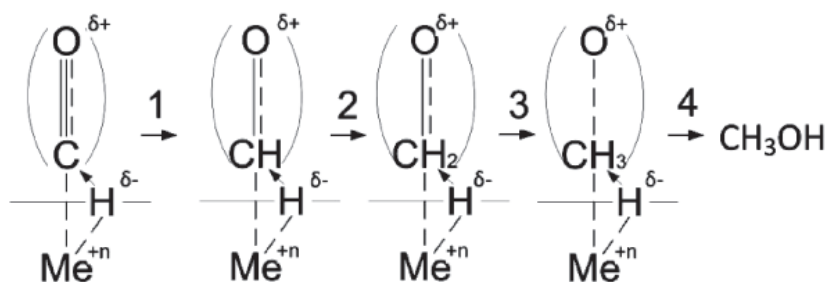
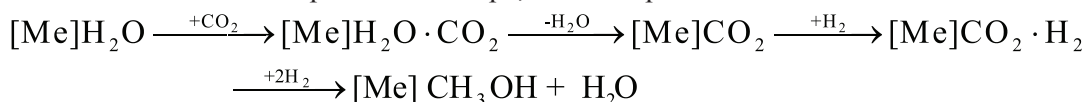


Рис. 1. Поверхностный механизм синтеза метанола

Второе представление о механизме синтеза метанола основано на том, что ключевым веществом и источником атома кислорода является молекула CO_2 . В процессе синтеза происходит взаимодействие CO_2 с водородом, с образованием воды. Образовавшаяся молекула воды адсорбируется на активном центре катализатора,



Другие представления основаны на образовании более сложных поверхностных соединений, которые состоят из нескольких атомов углерода и кислорода [13].

Среди исследователей также нет единого мнения о структуре активного центра катализатора. В качестве активного центра в различных работах рассматриваются отдельные оксиды цинка и меди, чистая медь, активный центр, основанный на внедрении атома меди в структуру оксида цинка и т.д. [14].

Изучение процесса синтеза метанола с помощью современных методов, а именно прикладных методов квантовой химии позволит подтвердить некоторые утверждения о механизмах синтеза метанола и структуры активного центра катализатора синтеза метанола.

Для составления математической модели процесса авторами работы был выбран механизм синтеза, основанный на образовании положительно заряженного хемосорбированного комплекса $(\text{CO})^{\delta+}$, рассмотренный выше. Для подтверждения выбранного механизма синтеза и выявления предполагаемой структуры активного центра катализатора были проведены подтверждающие квантово-химические расчеты, результаты которых приведены в работе [4]. В качестве активного центра была выбрана трехатомная структура, основанная на оксиде цинка, с внедрением атома меди. При этом показано, что адсорбция CO наиболее вероятна на атоме меди в цинк-медном кластере, составляющем основу активного центра катализатора синтеза метанола.

Формирование кинетических уравнений гетерогенного каталитического процесса является важным этапом при составлении

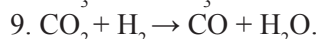
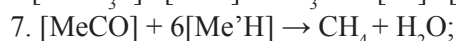
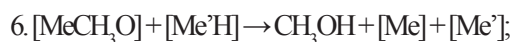
далее происходит ее ударное замещение молекулой CO_2 и дальнейшее взаимодействие с водородом с образованием конечного продукта – метанола [9]. Для данного механизма характерна следующая схема превращения основных веществ, где $[\text{Me}]$ – металлический центр на поверхности катализатора:

математического описания реакционного устройства в целом. Эти уравнения должны адекватно описывать скорость реакций в заданном интервале температуры, давления и состава смеси. Вид кинетических уравнений математической модели зависит от принятой схемы превращения веществ на поверхности катализатора.

В научной литературе предложено несколько видов кинетических моделей, с разной точностью описывающих основные закономерности лабораторных и промышленных установок. Одной из первых моделей, разработанных в СССР, 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 производится разработка новых кинетических моделей и уточнение параметров для уже созданных.

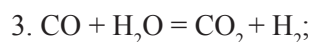
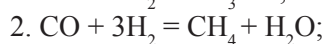
Согласно предложенному и подтвержденному выше механизму синтеза метанола нами была составлена схема процесса с учетом реакций, протекающих на поверхности Zn-Cu-Al-катализатора:

1. $[\text{Me}] + \text{CO} \rightarrow [\text{MeCO}]$;
2. $2[\text{Me}]' + \text{H}_2 \rightarrow 2[\text{Me}'\text{H}]$;
3. $[\text{Me}'\text{H}] + [\text{MeCO}] \rightarrow [\text{Me}'] + [\text{MeCHO}]$;
4. $[\text{MeCHO}] + [\text{Me}'\text{H}] \rightarrow [\text{MeCH}_2\text{O}] + [\text{Me}']$;
5. $[\text{MeCH}_2\text{O}] + [\text{Me}'\text{H}] \rightarrow [\text{MeCH}_3\text{O}] + [\text{Me}']$;



где Me – активный центр катализатора.

Таким образом, суммарные реакции могут быть представлены следующими уравнениями:



Для приведенного механизма синтеза метанола было уже разработано несколько кинетических моделей, как наиболее подходящая и полная была выбрана модель, приведенная в работе [12]. Значения скорости целевой реакции синтеза метанола (1), конверсии CO (1.2) и синтеза метанола (3) для данной модели имеют следующий вид:

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

$$r_2 = \frac{k_1 K_{\text{CO}_2} K_{\text{H}_2}^{0.5} (P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} - P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} / K_{p2}) / P_{\text{H}_2}^{0.5}}{(1 + K_{\text{H}_2}^{0.5} P_{\text{H}_2}^{0.5} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}) (1 + K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2})}; \quad (2)$$

$$r_{\text{DME}} = \frac{k_{\text{DME}} K_{\text{CH}_3\text{OH}}^2 (C_{\text{CH}_3\text{OH}}^2 - ((C_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{DME}}) / K_{p,\text{DME}}))}{(1 + 2\sqrt{K_{\text{CH}_3\text{OH}} C_{\text{CH}_3\text{OH}}} + K_{\text{H}_2\text{O},\text{DME}} C_{\text{H}_2\text{O}})^4}, \quad (3)$$

где k – константа скорости соответствующей реакции; K – константа равновесия по соответствующему веществу; P – парциальное давление соответствующего компонента.

Для нахождения кинетических параметров для приведенной модели были проведены квантово-химические расчеты, результаты которых приведены в работе [8]. Было подтверждено, что лимитирующей стадией процесса является активация водорода в приповерхностном слое катализатора. Значение константы скорости этой стадии значительно меньше значения константы скорости адсорбции CO. Взаимодействие поверхностных соединений между собой значительно быстрее, чем адсорбция газов на поверхности катализатора.

При составлении модели сделано допущение о том, что процесс реализуется в кинетической области. 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. Катализаторы синтеза метанола, судя по приведенным данным [7], имеют характеристический размер пор 50–70 нм, что значительно больше размеров молекул H_2O ,

CO, CO_2 , CH_3OH . Таким образом, скорость процесса определяется скоростью химических реакций на поверхности катализатора, имеющих математическое выражение по уравнениям (1)–(3).

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].

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/л; u – линейная скорость; l – координата реакционной зоны; j – порядковый номер реакции; m – общее количество реакций в схеме превращения; ρ – плотность реакционной смеси; C_p – теплоемкость реакционной смеси; T – температура реакционной смеси; Q – тепловой эффект реакции.

Для решения уравнений модели и исследования на ней реактора составлена компьютерная программа. В качестве моделирующе-

го алгоритма решения дифференциальных уравнений модели применен метод Эйлера. Алгоритм позволяет определить зависимость молярных концентраций исходных веществ и продуктов от координаты по длине слоя при прочих различных параметрах (температура, давление, объемный расход, диаметр слоя). Разработанная программа позволяет, вводя исходные промышленные данные, получать зависимости массовых выходов продуктов при различных технологических условиях.

С использованием промышленных данных с установки синтеза метанола М-750

ООО «Сибметакхим», г. Томск, была проведена проверка разработанной математической модели на адекватность. На рис. 2 приведена принципиальная технологическая схема данной установки. Результат расчета концентраций компонентов после каждой полки катализатора приведен в табл. 1. В связи с тем, что на установке М-750 не проводится анализ продуктов после каждой полки катализатора в реакторе сравнение расчетных и промышленных данных возможно только на выходе из реактора. Результаты поверочных расчетов приведены на рис. 3–5.

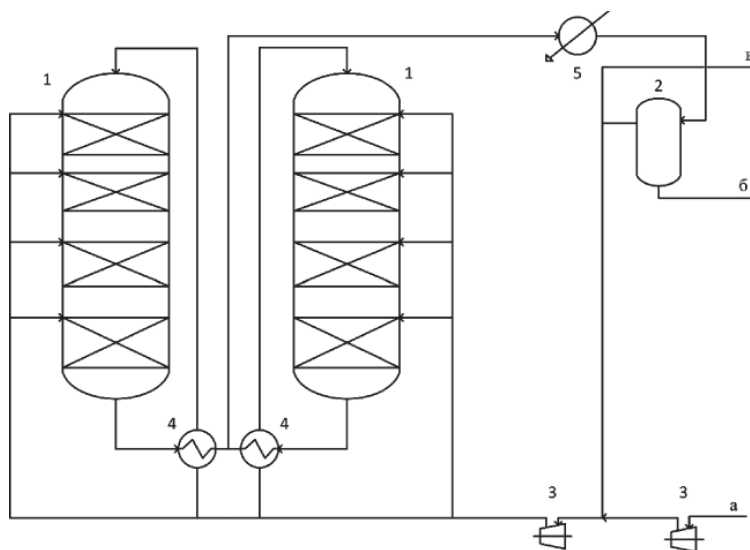


Рис. 2. Принципиальная схема установки М-750:
 1 – реактор синтеза; 2 – сепаратор; 3 – компрессор; 4 – рекуперационный теплообменник;
 5 – воздушный холодильник; а – свежий синтез-газ на установку; б – метанол-сырец;
 в – газ на продувку форсунок печей

Таблица 1

Результаты поверочных расчетов с использованием промышленных данных, концентрации веществ в мол. % (технологические данные от 01 апреля 2008 г.)

Технологический поток	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	N ₂	CH ₃ OH	H ₂ O	
Пром. данные	Вход на 1 слой	3,069	2,000	82,483	10,967	0,917	0,475	0,077
Моделирующий расчет	Выход с 1 слоя	1,695	1,298	80,879	11,474	0,959	2,807	0,875
	Вход на 2 слой	2,083	1,496	81,332	11,331	0,947	2,148	0,650
	Выход со 2 слоя	1,065	1,127	80,361	11,669	0,975	3,705	1,083
	Вход на 3 слой	1,569	1,346	80,894	11,493	0,960	2,893	0,830
	Выход с 3 слоя	0,543	0,908	79,821	11,851	0,990	4,538	1,336
	Вход на 4 слой	1,076	1,138	80,382	11,665	0,975	3,681	1,070
Пром. данные	Выход с 4 слоя	0,321	0,724	79,461	11,950	0,999	4,994	1,538
Пром. данные	Выход с 4 слоя	0,410	0,706	79,472	11,932	0,998	4,898	1,565

Как видно из рис. 3, максимальное расхождение между расчетной и экспериментальными концентрациями метанола на выходе из реактора синтеза составляет 0,5% моль. Данное значение отклонения можно считать приемлемым, т.к. погрешность хроматографического анализа, с помощью которого определяется содержание

компонентов на выходе из реактора, может достигать 12%. Значения отклонений расчетных значений для водорода и оксидов углерода (рис. 4, 5) также не превышают погрешности хроматографического анализа, что позволяет сделать вывод об адекватности составленной математической модели реактора.

Концентрация метанола на выходе их реактора



Рис. 3. Сравнение экспериментальных и расчетных концентраций метанола на выходе из реактора синтеза

Концентрация водорода на выходе из реактора

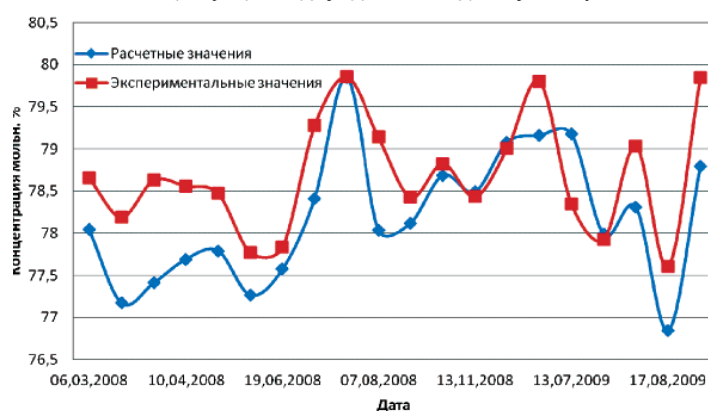


Рис. 4. Сравнение экспериментальных и расчетных концентраций водорода на выходе из реактора синтеза

Концентрация CO+CO₂ на выходе из реактора

Рис. 5. Сравнение экспериментальных и расчетных концентраций оксидов углерода на выходе из реактора синтеза

Постоянное превышение расчетной концентрации оксидов углерода в газо-продуктовой смеси над экспериментальной объясняется наличием в данной смеси побочных продуктов синтеза. Состав примесей (пропанол, изо-пропанол, этанол, гептан, пентан и т.д.) крайне разнообразен, но общее содержание их не превышает 1% моль. Эти соединения не опреде-

ляют при анализе газо-продуктовой смеси и не включены в математическую модель реактора.

Таким образом, для всех ключевых компонентов синтеза отклонение расчетных концентраций от экспериментальных не превышает погрешности определения этих компонентов в смеси газов с помощью хроматографического анализа, что позволяет

говорить об адекватности разработанной математической модели. Проверочные расчеты проводились для различных значений расхода исходного синтез-газа, различного состава синтез-газа и различных входных температур. Во всех случаях значения погрешности не превысили предельно допустимых.

С помощью разработанной математической модели с рассчитанными кинетическими параметрами возможно не только прогнозировать выход целевого продукта синтеза, но и разрабатывать рекомендации по ведению оптимального режима работы установки, а именно оптимальный температурный режим и расход исходного синтез-газа.

Все эти расчеты позволят сохранить активность катализатора на протяжении всего срока службы. Высокая активность катализатора на поздних этапах его эксплуатации позволит не только увеличить выход конечного продукта, но и уменьшить нагрузку на печи конверсии природного газа, что приведет к уменьшению себестоимости производимого метанола.

Выводы

Математическое моделирование реактора, основанное на подробном механизме синтеза, является хорошим инструментом для оценки работы катализатора. Была составлена математическая модель реактора процесса синтеза метанола. Для составления данной математической модели был проведен анализ существующих представлений о механизмах синтеза и схемах превращения веществ на поверхности катализатора. Разработанная кинетическая модель базируется на трех основных реакциях, протекающих в процессе синтеза.

Математическая модель реактора учитывает следующие допущения: процесс проходит в кинетической области, реактор работает в режиме идеального вытеснения и в процессе синтеза отсутствуют внутридиффузионные осложнения.

С использованием промышленных данных была проведена проверка разработанной модели на адекватность. Разница между расчетными и экспериментальными значениями концентраций веществ в газо-продуктовой смеси не превышает 0,5% мольн., что позволяет сделать вывод об адекватности разработанной модели.

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. Караваев М.М., Мастеров А.П. Производство метанола. – М.: Химия, 1973. – 160 с.
4. 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.
5. Кравцов А.В. О динамических особенностях механизма реакции гидрирования окиси углерода // Вопросы кинетики и катализа. Межвузовский сборник. – Иваново: Наука, 1980. – С. 33–40.

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., Кравцов А.В., Юрьев Е.М. Исследования катализаторов низкотемпературного синтеза метанола с использованием методов квантовой химии // Катализ: от науки к промышленности: тезисы докл. Всерос. конф. (Томск, 21–24 нояб. 2011). – Томск, 2011. – С. 135–136.
9. Розовский А.Я., Лин Г.И. Теоретические основы процесса синтеза метанола. – М.: Химия, 1990. – 272 с.
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., Beenackers 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/Al₂O₃/ZrO₂ catalyst: influence of carbon dioxide during hydrogenation // Ind. Eng. Chem. Res. – 2009. – Vol. 23, № 48. – P. 10448–10455.
13. Takeuchi A., Katzer J. Mechanism of methanol formation // Journal of Physical Chemistry. – 1981. – Vol. 52, № 85. – P. 937–939.
14. Weigel J., Koeppel R., Baiker A. Surface species in CO and CO₂ hydrogenation over copper/zirconia: on the methanol synthesis mechanism // Langmuir. – 1996. – № 12. – P. 5319–5329.

References

1. Beskov V.S., Flokk V. *Modelirovanie kataliticheskikh protsessov i reaktorov* [The modeling of catalytic processes and reactors], Moscow, KhimiyaPubl, 1991. 256 p.
2. Braginskiy O.B. *Mirovaya neftehimicheskaya promyshlennost* [World's petrochemicals industry], Moscow, NaukaPubl, 2003. pp. 171–179.
3. Karavaev M.M., Masterov A.P. *Proizvodstvo metanola* [Methanol production], Moscow, KhimiyaPubl, 1973. 160 p.
4. Kravtsov A.V., Popok E.V., Yurev E.M. *Izvestiya Tomskogo politehnicheskogo universiteta* – Tomsk polytechnic university bulletin, 2011, V.3, no. 3, pp. 69–72.
5. Kravtsov A.V. *Voprosy kinetiki i kataliza – Questions of kinetic and catalysis*, 1980, p. 33–40.
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., Kravtsov A.V., Yurev E.M. *Tezisy doklada vserossiyskoy konferentsii – Kataliz: ot nauki k promyshlennosti* (Abstracts of All-Russian conference Catalysis: from science to industry), Tomsk, 2011, pp. 135–136.
9. Rozovsky A.YA., Lin G.I. *Teoreticheskie osnovy protsessov sinteza metanola* [Theoretical basis of the methanol synthesis], Moscow, KhimiyaPubl, 1990. 272 p.
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., Beenackers 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/Al₂O₃/ZrO₂ catalyst: influence of carbon dioxide during hydrogenation – Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. Vol. 23, no. 48. pp. 10448–10455.
13. Takeuchi A., Katzer J. *Mechanism of methanol formation – Journal of Physical Chemistry*. – 1981. Vol. 52, no. 85. pp. 937–939.
14. Weigel J., Koeppel R., Baiker A. *Surface species in CO and CO₂ hydrogenation over copper/zirconia: on the methanol synthesis mechanism – Langmuir*. 1996. no. 12. pp. 5319–5329.

Рецензенты:

Головки А.К., д.х.н., профессор, зав. лабораторией углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти, Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск;

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

Работа поступила в редакцию 26.01.2012.