

КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

Юрьев Е.М., Попок Е.В.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Томск, e-mail: emyu@tpu.ru

В работе приведен обзор кинетических моделей, используемых при моделировании как высокотемпературного, так и низкотемпературного синтеза метанола. Обзор охватывает зарубежные и отечественные работы. В основном рассмотрены подходы, нашедшие свое отражение в работах 80-х гг. 20 в. К рассматриваемым моделям даны пояснения о выборе схемы превращения и механизме реакций на поверхности катализаторов. Приведены выражения для скоростей как основных, так и побочных реакций, например, синтеза диметилового эфира и конверсии CO_2 в CO . Показано, что наиболее приемлемой на сегодняшний день является модель Граафа. Ее использование при составлении математической модели реактора позволило проводить расчеты с высокой степенью совпадения результатов по сравнению с показателями работы промышленной установки низкотемпературного синтеза типа М-750.

Ключевые слова: метанол, кинетическая модель

KINETIC MODELS OF METHANOL SYNTHESIS

Yurev E.M., Popok E.V.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: emyu@tpu.ru

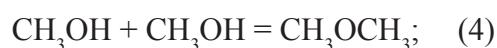
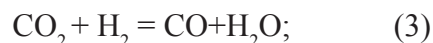
In present work the review of kinetic models used both in high-temperature and low-temperature methanol synthesis modeling is submitted. The work includes Russian and foreign researches. Generally, reviewed approaches are embodied in scientific works carried out in the 80's of the 20th century. Explanations of reactions scheme choice and reactions mechanism on the catalyst's surface related to considered models are presented. As well as expressions for rates of main and side reactions, for example dimethyl ether synthesis and conversion of CO_2 into CO , are presented. It is proved that Graaf model is the most appropriate nowadays. Its application for mathematical modeling of reactor provides calculations with a high match of results in comparison with low-temperature synthesis unit M-750 performance data.

Keywords: methanol, kinetic model

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 тетраэтиламилловый эфиры, используемые в качестве октаноповышающих добавок.

Составление схемы превращения и кинетической модели процесса является важным этапом не только математического моделирования реакционного процесса, но и сами по себе при правильной обработке результатов дают ценную информацию априори, без масштабных переходов. Все выражения для скоростей реакций в синтезе метанола основаны на учете этапа адсорбции веществ на поверхности катализатора и потому имеют соответствующий вид.

Считается, что в синтезе имеют место следующие реакции:



Различные исследователи механизма синтеза периодически включают или исключают при рассмотрении реакции (4) и (5). Реакции (1)–(3) считаются идущими повсеместно на всех типах катализаторов.

Основным вопросом при составлении кинетических моделей процесса во второй половине XX века являлась роль CO_2 в процессе синтеза. Большинство разработанных моделей основаны на том, что образование молекулы метанола происходит из CO , а CO_2 адсорбируется на поверхности катализатора, изменяя структуру активного центра или участвует в синтезе только в реакции паровой конверсии.

Одной из первых представленных кинетических моделей была модель Клиера (1982 г.) [6], основанная на представлении о вкладе в синтез метанола реакций (1) и (2), идущих параллельно. Уравнение скорости целевой реакции в этой модели имеет следующий вид:

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{A_1 A_2^3 (p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}})^3 A_3 A_5^2 (p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2} - p_{\text{CH}_3\text{OH}}/K_p)}{(1 + A_2 p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}})^3 (1 + A_3 p_{\text{CO}} + A_4 p_{\text{CO}_2} + A_5 p_{\text{H}_2})^3} + A_6 (p_{\text{CO}_2} - p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}} / (p_{\text{H}_2}^3 K_p)), \quad (6)$$

где A_i – константа скорости, с^{-1} ; p_i – парциальное давление компонента, МПа; K_p – константа равновесия.

В 1985 г. Сайферт и Луфт [9] представили свою кинетическую модель синтеза метанола, основанную на подходе Ленгмюра–Хиншелвуда, согласно которому H_2 и CO адсорбируются на поверхности катализатора, не диссоциируя и взаимодействуя между собой, образуют молекулу метанола. Согласно этой модели, метанол образуется

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^2 - f_{\text{CH}_3\text{OH}}/K_p^0}{(A_1 + A_2 f_{\text{CO}} + A_3 f_{\text{H}_2} + A_4 f_{\text{CH}_3\text{OH}} + A_5 f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2} + A_6 f_{\text{CO}_2})^2}, \quad (9)$$

где A_i – константа скорости, с^{-1} ; f_i – парциальная фугитивность компонента, МПа; K_p – константа равновесия.

Модель Вилла [10] также основана на подходе Ленгмюра–Хиншелвуда, но учитывает взаимодействие адсорбированной молекулы CO и двух молекул водорода. Уравнение скорости целевой реакции в этой модели имеет следующий вид:

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^2 - f_{\text{CH}_3\text{OH}}/K_p^0}{(A_1 + A_2 f_{\text{CO}} + A_3 f_{\text{CO}_2} + A_4 f_{\text{H}_2})^3}, \quad (10)$$

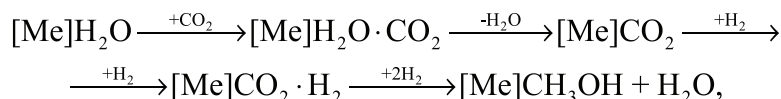
где A_i – константа скорости, с^{-1} ; f_i – парциальная фугитивность компонента, МПа; K_p – константа равновесия.

Отечественными учеными также было разработано несколько кинетических мо-

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = k \cdot P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^n \left(1 - \frac{1}{K_p} \cdot \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^3} \right) / T, \quad (12)$$

где K_i – константа скорости, с^{-1} ; p_i – парциальное давление компонента, МПа.

В основу модели А.Я. Розовского [3] положены представления, что синтез идет из



где $[\text{Me}]$ – металлический центр на поверхности катализатора.

Предполагалось, что синтез сильно тормозится водой и протекает на каталитических центрах одной природы. Уравнение реакции синтеза метанола имеет вид:

в 2 стадии: на первом этапе происходит образование формальдегида, на втором этапе происходит взаимодействие адсорбированной молекулы формальдегида с водородом с отщеплением молекулы метанола:



Кинетическое уравнение целевой реакции в этом случае имеет следующий вид:

делей синтеза метанола. Первая из них, модель М.М. Караваева, применялась для описания синтеза метанола на цинк-хромовых катализаторах и выведенная из предположения, что синтез идет из CO , а лимитирующая стадия – адсорбция водорода, имеет следующий вид [1]:

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = k \left(\frac{P_{\text{CO}}^{0.5} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CH}_3\text{OH}}^{2/3}} - \frac{1}{K_p} \cdot \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}^{1/3}}{P_{\text{CO}}^{0.5} P_{\text{H}_2}} \right), \quad (11)$$

где K_i – константа скорости, с^{-1} ; p_i – парциальное давление компонента, МПа.

Ф.С. Шуб, М.И. Темкин по итогам кинетических исследований синтеза предложили следующее выражение для целевой реакции [2]:

CO_2 , а CO вовлекается в синтез по реакции конверсии. Первая стадия синтеза – «ударное» замещение прочно хемосорбированной воды молекулами CO_2 :

$$r = \frac{k_2 P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} \left(1 - \frac{1}{K_p} \cdot \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^3} \right)}{P_{\text{CO}_2} + b_1 P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2\text{O}} + b_2 P_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (13)$$

а реакции конверсии CO_2 в CO :

$$r = \frac{k_{-3} P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} \left(1 - \frac{1}{K_p} \cdot \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^3} \right)}{P_{\text{CO}_2} + b_1 P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2\text{O}} + b_2 P_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (14)$$

где K_i – константа скорости, с^{-1} ; p_i – парциальное давление компонента, МПа.

Практически все представленные виды кинетических уравнений говорят о том, что синтез метанола описывается кинетическими уравнениями первого порядка. Исключение лишь составляет модель, обобщенная Ф.С. Шуба и М.И. Темкина, в которой авторами порядок реакций не указывается.

Наиболее распространенной в настоящее время можно считать модель Граафа [5]. В основе разработанной модели лежит представление о том, что метанол образуется одновременно и из CO , и из CO_2 . Реакция образования метанола из CO проходит в 4 стадии с образованием положительно заряженного хемосорбированного комплекса:

Реакция (1):

$$r_1 = \frac{k_1 K_{\text{CO}} K_{\text{H}_2}^2 K_{\text{CH}_3\text{CO}} (P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2 - P_{\text{CH}_3\text{OH}} / K_{p1})}{(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}}) (1 + K_{\text{H}_2}^{0,5} P_{\text{H}_2}^{0,5} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}})}. \quad (15)$$

Реакция (2):

$$r_2 = \frac{K_2 K_{\text{CO}_2} K_{\text{H}_2} (P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} - P_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{H}_2\text{O}} / (P_{\text{H}_2}^2 K_{p2}))}{(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2}) (1 + K_{\text{H}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}})}. \quad (16)$$

Реакция (3):

$$r_3 = \frac{k_3 K_{\text{CO}_2} K_{\text{H}_2}^{0,5} (P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} - P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} / K_{p,3}) / P_{\text{H}_2}^{0,5}}{(1 + K_{\text{H}_2}^{0,5} P_{\text{H}_2}^{0,5} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}) (1 + K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2})}. \quad (17)$$

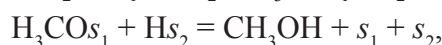
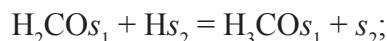
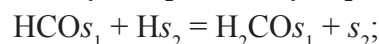
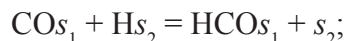
Реакция (4):

$$r_4 = \frac{k_4 K_{\text{CH}_3\text{OH}}^2 (C_{\text{CH}_3\text{OH}}^2 - ((C_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{CH}}) / K_{p,4}))}{(1 + 2\sqrt{K_{\text{CH}_3\text{OH}} C_{\text{CH}_3\text{OH}} + K_{\text{H}_2\text{O},\text{CH}_4} C_{\text{H}_2\text{O}})}^4}. \quad (18)$$

где r_i – скорость реакции, моль/с; k_i – константа скорости соответствующей реакции, с^{-1} ; K_i – константа равновесия процесса адсорбции i -го вещества; K_{p_j} – константа равновесия j -й реакции; P_i – парциальное давление соответствующего компонента, МПа; C_i – концентрация соответствующего компонента, % моль.

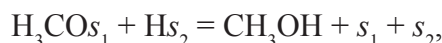
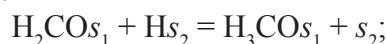
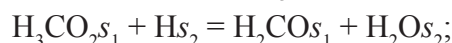
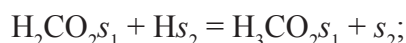
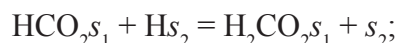
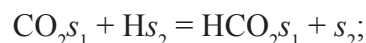
Константы равновесия адсорбции компонентов и константы равновесия реакций достаточно точно определены в [4, 7–8].

С использованием данной кинетической модели была составлена математиче-



где s_1 и s_2 – активные центры катализатора.

Реакция образования метанола из CO_2 происходит в 6 стадий с отщеплением воды на 3 стадии:



где s_1 и s_2 – активные центры катализатора.

Уравнения скоростей реакций в этом случае имеют следующий вид:

ская модель для расчета работы установки низкотемпературного синтеза метанола типа М-750. Результаты расчета одного из вариантов состава сырья и технологических параметров, имевших место в реальной промышленной практике, приведены в таблице.

Как видно, в целом абсолютная погрешность модели не превышает 0,9%. Аналогичные результаты модель, в основу которой положена кинетика Граафа, демонстрирует и для других исходных данных. Таким образом, результаты моделирования

работы катализаторов серий Catalco современного поколения показывают достаточную точность и использование это кинети-

ческой модели может быть рекомендовано для случаев исследования низкотемпературного синтеза.

Сравнение проектных и расчетных концентраций веществ на выходе из реактора синтеза метанола (концентрации веществ в % об.)

Технологический поток		CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	N ₂	CH ₃ OH	H ₂ O
Промышленные данные	Вход на 1 слой	3,069	2,000	82,483	10,967	0,917	0,475	0,077
	Выход с 1 слоя	1,695	1,298	80,879	11,474	0,959	2,807	0,875
Моделирующий расчет	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
	Выход с 4 слоя	0,321	0,724	79,461	11,950	0,999	4,994	1,538
Промышленные данные	Выход с 4 слоя	0,410	0,706	79,472	11,932	0,998	4,898	1,565

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. Караваев М.М., Мастеров А.П. Производство метанола. – М.: Химия, 1973. – 160 с.
2. 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.
3. Розовский А.Я., Лин Г.И. Теоретические основы процесса синтеза метанола. – М.: Химия, 1990. – 272 с.
4. A. Coteron and A.N. Hayhurst, *Chem. Eng. Sci.*, 49, 209 (1994).
5. 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.
6. Klier K., Chatikavanij V. Herman R.G. Catalytic synthesis of methanol from CO/H₂ // *J. Catal.* – 1982. – Vol. 74. – P. 343–360.
7. 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.
8. K. L. Ng, D. Chadwick and B.A. Toseland, *Chem. Eng. Sci.*, 54, 3587 (1999).
9. Seyfert W., Luft G. Untersuchungen zur Methanolsynthese im Mitteldruckbereich // *Chemie-Ingr-Techn.* – 1985. – Vol. 57. – P. 482–483.
10. Villa P., Forzatti P., Buzzi-Ferraris G. Synthesis of alcohols from carbon oxides and hydrogen // *Ind. Engng Chem. Process Des. Dev.* – 1985. – Vol. 24. – P. 12–19.

References

1. Karavaev M.M., Masterov A.P. Proizvodstvo metanola [Methanol production], Moscow, Khimiya Publ, 1973. 160 p.
2. Kuznetsov V.D., Shub V.S., Temkin M.I. Kinetika i kataliz – Kinetic and catalysis, 1984, Vol. 25, no. 3, pp. 606–613.

3. Rozovsky A.YA., Lin G.I. Teoreticheskie osnovy protessa sinteza metanola [Theoretical basis of the methanol synthesis], Moscow, KhimiyaPubl, 1990. 272 p.

4. A. Coteron and A.N. Hayhurst, *Chem. Eng. Sci.*, 49, 209 (1994).

5. 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.

6. Klier K., Chatikavanij V. Herman R.G. Catalytic synthesis of methanol from CO/H₂ // *J. Catal.* 1982. Vol. 74. pp. 343–360.

7. 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.

8. K.L. Ng, D. Chadwick and B.A. Toseland, *Chem. Eng. Sci.*, 54, 3587 (1999).

9. Seyfert W., Luft G. Untersuchungen zur Methanolsynthese im Mitteldruckbereich // *Chemie-Ingr-Techn.* 1985. Vol. 57. pp. 482–483.

10. Villa P., Forzatti P., Buzzi-Ferraris G. Synthesis of alcohols from carbon oxides and hydrogen // *Ind. Engng Chem. Process Des. Dev.* 1985. Vol. 24. pp. 12–19.

Рецензенты:

Короткова Е.И., д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, заместитель директора по научной работе и инновационному развитию Института природных ресурсов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Ивашкина Е.Н., д.х.н., доцент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.