Новиков Александр Автономович. Комплексное физико-химическое моделирование процессов на основе синтез-газа : диссертация ... доктора химических наук : 02.00.04.- Томск, 2001.- 343 с.: ил. РГБ ОД, 71 02-2/124-3

**ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**На правах рукописи**

**Новиков Александр Автономович**

**КОМПЛЕКСНОЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ПРОЦЕССОВ НА ОСНОВЕ СИНТЕЗ-ГАЗА**

**Специальность 02.00.04 - физическая химия**

**Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук**



**Томск 2001 г.**

**СОДЕРЖАНИЕ**

**ВВЕДЕНИЕ 6**

1. **Развитие представлений о физико-химических основах процессов гидрирования монооксида углерода 11**
	1. **Современные представления о механизме реакций гидрирования**

**СО на поверхности катализатора 11**

* + 1. **Взаимодействие СО с поверхностью катализатора 11**
		2. **Адсорбция водорода 13**
		3. **Образование первичного хемосорбированного комплекса 15**
		4. **Механизм образования длинноцепочечных**

**углеводородов 16**

* 1. **Физико-химические основы процессов на основе синтез-газа 18**
		1. **Физико-химические свойства газовых смесей 20**
		2. **Термодинамика основных реакций 29**
			1. **Конверсия природного газа 30**
			2. **Синтез метанола 31**
		3. **Кинетика основных реакций 32**
			1. **Механизм и кинетика конверсии природного**

**газа 32**

* + - 1. **Кинетика горения углеводородных смесей 34**
			2. **Механизм и кинетика синтеза метанола 34**
			3. **Образование углеводородов при реакции гидрирования**

**монооксида углерода 43**

* 1. **Развитие катализаторов синтеза метанола 48**
	2. **Нестационарные кинетические модели 53**
		1. **Моделирование каталитических процессов с учетом**

**изменения активности катализатора 55**

* + 1. **Дезактивация низкотемпературных катализаторов синтеза**

**метанола 59**

* 1. **Макрокинетика основных процессов 60**
	2. **Гидродинамика материальных потоков 61**
	3. **Математическая модель слоя катализатора 62**
1. **Термодинамический анализ синтеза метанола 67**
	1. **Расчет констант равновесия 69**
	2. **Формирование метода расчета равновесного состава в системе**

**синтеза метанола 75**

* 1. **Расчет сепаратора 85**
	2. **Термодинамический анализ проточно-циркуляционной схемы**

**синтеза метанола 86**

* 1. **Структура и сопряжения компьютерного модуля**

**термодинамического анализа и результаты расчетов 87**

1. **Кинетический анализ процессов на основе синтез-газа 97**
	1. **Кинетика синтеза метанола на низкотемпературных**

**Zn-Cu-катал изагорах 97**

* 1. **Образование углеводородов при реакции гидрирования СО 108**
		1. **Кинетическая модель образования углеводородов и методики**

**решения обратных кинетических задач 115**

* + 1. **Экспериментальное исследование кинетики образования**

**углеводородов 132**

* + - 1. **Методика и основные результаты эксперимента 133**
			2. **Математическая модель безградиентного гетерогенно­каталитического реактора 139**
			3. **Обработка результатов эксперимента 147**
			4. **Стехиометрия образования углеводородов в реакции**

**гидрирования СО 148**

* + 1. **Решение обратной кинетической задачи 159**

**3.2.3Л. Низкотемпературная серия экспериментов (200-250°С) 160**

1. **Изменения механизма образования углеводородов с увеличением температуры синтеза 165**
2. **Физико-химическое моделирование синтеза метанола на основе**

**природного газа 174**

* 1. **Конверсия природного газа 174**
		1. **Термодинамический анализ конверсии природного газа 174**
		2. **Кинетический анализ конверсии природного газа 177**
		3. **Макрокинетика процесса конверсии 179**
		4. **Кинетика горения природного газа 180**
		5. **Гидродинамический анализ материальных потоков 183**
1. **Теплообмен в реакционной печи конверсии 185**
2. **Структура и сопряжения компьютерного модуля "KONVERS" 186**
	1. **Синтез метанола 191**
		1. **Макрокинетика синтеза метанола 194**
		2. **Модель смешения потоков в реакторе синтеза 200**
		3. **Структура и сопряжения компьютерного модуля "SYNTEZ"... 201**
3. **Исследование активности низкотемпературных**

**Zn-Cu-катализаторов синтеза метанола на примере катализатора ICI51-2 203**

* 1. **Методика экспериментального исследования активности**

**катализаторов синтеза метанола 204**

* 1. **Структура и сопряжения компьютерного модуля анализа**

**результатов лабораторных исследований "LABOR" 208**

* 1. **Определение параметров кинетических моделей синтеза 208**
		1. **Модель "Синтез метанола из СО**2**" 211**
		2. **Модель "Синтез метанола из СО" 216**
1. **Формирование нестационарной кинетической модели синтеза**

**метанола на низкотемпературных Zn-Cu-катализаторах 221**

* 1. **Определение параметров модели дезактивации 224**
		1. **Динамика изменения активности катализатора в**

**промышленном реакторе синтеза метанола 229**

* + 1. **Алгоритм и результаты расчета параметров модели**

**дезактивации 230**

* 1. **Исследование термостабильности низкотемпературных Zn-Cu-**

**катализаторов на примере катализатора ICI 51-2 236**

1. **Анализ, оптимизация и прогнозирование синтеза метанола на**

**основе природного газа 246**

* 1. **Анализ синтеза метанола с учетом дезактивации катализатора 256**
	2. **Прогнозирование эффективности использования**

**модифицированных катализаторов для синтеза метанола 282**

* 1. **Анализ и оптимизация технологического режима основных**

**процессов синтеза метанола 292**

* + 1. **Конверсия природного газа 294**
		2. **Синтез метанола 295**
			1. **Влияние основных параметров на эффективность синтеза. 295**
			2. **Оптимизация температурного профиля в реакторах**

**синтеза 305**

* + - 1. **Корректировка распределения потоков между реакторами 306**
		1. **Совместное исследование конверсии метана и синтеза**

**метанола 309**

* 1. **Прогнозирование эффективности новых технологических решений синтеза на примере двухстадийной схемы синтеза метанола.. 312**

**ВЫВОДЫ 319**

**ЛИТЕРАТУРА 321**

**ПРИЛОЖЕНИЯ 344**

**ВВЕДЕНИЕ**

Широко применяемыми в промышленности способами химической переработки углеводородного сырья и, в частности, природного газа являются процессы на основе синтез-газа. В химической технологии они занимают особое место, поскольку позволяют на основе простых молекул СО и Н2 получать разнообразные продукты. При этом важной народно­хозяйственной задачей становится проблема повышения технологической и экономической эффективности промышленно важных процессов на основе СО и, в первую очередь, синтеза метанола на низкотемпературных, катализаторах в агрегатах большой единичной мощности.

Решение этой проблемы осуществляется за счет разработки и внедрения новых катализаторов и совершенствования конструкции реакторных устройств. Вместе с тем все большее развитие и практическое применение находит метод физико-химического моделирования процессов с реализацией его результатов в виде многофункциональных компьютерных комплексов, которые позволяют проводить оптимизацию и прогнозирование условий проведения промышленных процессов, оценивать эффективность модифицированных катализаторов и новых технологических решений.

Подобные компьютерные комплексы - чрезвычайно наукоемкие продукты, блочная структура которых формируется для конкретного процесса, базируется на знании его теоретических, физико-химических и технологических основ и в целом соответствует этапной схеме моделирования химико-технологических процессов М.Г.Слинько. Их создание связано с необходимостью проведения термодинамического, кинетического анализа, создания и модификации на этой основе физико­химических моделей процессов.

Целью настоящей работы является повышение эффективности процессов синтеза метанола и углеводородов на основе синтез-газа посредством комплексного физико-химического изучения и моделирования сложных гетерогенно-каталитических систем.

Для достижения поставленной цели решены задачи.

1. Этапный физико-химический анализ процессов синтеза метанола и углеводородов, включающий:

- стехиометрический и термодинамический анализ процессов получения синтез-газа и продуктов на его основе, а также определение предельной производительности процессов;

* кинетический анализ синтеза метанола, выбор адекватных

кинетических моделей и оценка кинетических параметров на основе данных, полученных при проведении реакций в реакторах различного типа;

* экспериментальное исследование образования углеводородов в реакции гидрирования монооксида углерода и выбор вероятных кинетических схем;
* формирование нестационарной кинетической модели синтеза метанола, учитывающей влияние основных факторов дезактивации катализатора;
* макрокинетический анализ и формирование математических моделей реакторных устройств.
1. Формирование на основе результатов этапного физико-химического анализа многофункциональных компьютерных комплексов для исследования, оптимизации и прогнозирования процессов на основе синтез- газа.
2. Повышение эффективности и оптимизация процессов на основе синтез- газа:
* анализ и оптимизация условий проведения процессов;
* выработка оптимальной стратегии изменения условий с учетом дезактивации катализатора;
* анализ эффективности синтеза метанола на модифицированных катализаторах;
* прогнозирование эффективности новых технологических решений. Выполненная работа базировалась на результатах многолетних

исследований каталитических реакций гидрирования СО, проводимых на кафедре химической технологии топлива Томского политехнического университета в сотрудничестве с ЗАО «Метанол» (г.Томск).

• Впервые проведен комплексный физико-химический анализ производства метанола на основе природного газа с целью его совершенствования.

Проведен термодинамический анализ процессов конверсии природного газа и синтеза метанола, а также модифицированы методики расчетов мольного объема газовой смеси по уравнению Редлиха-Квонга и равновесного состава в системе синтеза метанола.

Разработан метод анализа активности низкотемпературных катализаторов синтеза метанола, который позволяет оперативно

корректировать параметры кинетических моделей синтеза метанола для модифицированных катализаторов.

Впервые проведено исследование кинетики образования углеводородов в реакции гидрирования СО как побочной реакции синтеза метанола. Показано, что образование углеводородов является комплексом последовательно-параллельных превращений, определяемым характером адсорбции молекул СО и Н2. Показано влияние условий синтеза на кинетику образования углеводородов, обобщена методика учета побочных реакций при кинетическом описании синтеза метанола.

Разработана нестационарная модель синтеза метанола, учитывающая дезактивацию катализатора при рабочем режиме его эксплуатации и при кратковременных термических воздействиях. На основе нестационарной модели впервые проведен анализ динамики изменения активности катализатора в различных условиях его эксплуатации. .

Впервые проведен анализ эффективности Zn-Cu-катализаторов синтеза метанола, модифицированных с использованием плазменных генераторов и обладающих повышенной термостабильностью.

На защиту выносятся:

* Термодинамика процессов конверсии природного газа и синтеза метанола.
* Кинетика синтеза метанола и кинетическое описание побочных реакций образования углеводородов при гидрировании СО.
* Модель дезактивации низкотемпературного Zn-Cu-катализатора синтеза метанола, учитывающая падение его активности при рабочем режиме эксплуатации и при кратковременных термических воздействиях.
* Анализ динамики изменения параметров синтеза метанола с учетом дезактивации катализатора, а также прогноз эффективности процессов конверсии природного газа и синтеза метанола.

, - Результаты исследования синтеза метанола на модифицированных катализаторах, полученных с использованием плазменных генераторов.

* Закономерности влияния давления, температуры, количества и состава исходных потоков на эффективность процессов конверсии природного газа и синтеза метанола.

Созданные на основе проведенных исследований модульные, компьютерные комплексы позволяют

* оперативно решать разнообразные технологические задачи анализа и оптимизации действующего крупнотоннажного производства метанола на основе природного газа,
* прогнозировать эффективность синтеза и решать задачи долговременного оптимального планирования технологического режима и управления реакторным блоком синтеза,
* количественно оценивать характеристики новых катализаторов,

предлагаемые варианты реконструкции и развития производства,

обоснованно разрабатывать ТЭО на новые проекты,

* использовать их в технологическом проектировании вновь создаваемых производств.

Результаты работы внедрены и активно используются в ОАО «ТНХЗ» (г.Томск) в решении оперативных и стратегических проблем развития производства метанола. Развитые в работе методы используются при подготовке инженеров-химиков и в специальных курсах повышения квалификации инженерно-технического персонала промышленных

предприятий. Автором подготовлены и обеспечиваются общеинженерные и специальные дисциплины “Применение ЭВМ в химической технологии”, “Основы научных исследований и проектирования”, “Основы

проектирования нефтехимических производств”, проводится курсовое и дипломное проектирование со студентами 4 и 5 курсов ХТФ ТПУ, разработан и прочитан спецкурс “Компьютерный анализ технологических процессов” для инженерно-технических работников ОАО “ТНХЗ”.

Основные результаты работы доложены и обсуждены на Всесоюзной конференции «Современные процессы переработки и физико-химические методы исследования угля, нефти и продуктов их превращения», Иркутск, 1982г.; 4 Всесоюзном совещании по химии и технологии твердого топлива, Москва, 1982г.; семинаре «Физико-химические основы процесса синтеза метанола», филиал ГИАП, Новомосковск, 1983г, 3 Всесоюзном совещании по физико-химическим основам синтеза метанола «Метанол-3», Новомосковск, 1986г.; Всесоюзной научно-практической конференции «Создание высокоэффективных процессов переработки угля», Донецк, 1989г.; Всесоюзной научной конференции «Научные проблемы приготовления катализаторов», Минск, 1989г.; 3-10 отраслевых совещаниях по проблемам и перспективам развития ПО «ТНХК», Томск, 1989-1996гг.; международных научных конференциях «Химреактор-12», Ярославль, 1994г., «Химреактор-13», Новосибирск, 1996г., «Химреактор-14», Томск;

1998г., «Химректор-15», Хельсинки, 2001 г., 2 Сибирском конгрессе по прикладной и индустриальной математике (ИНПРИМ-96), Новосибирск, 1996г.; Международных научно-практических конференциях, ТПУ, Томск, 1994,1995гг.; 2, 3 Международных конференциях по химии нефти, Томск, 1994,1997гг.

По материалам диссертации опубликовано 50 работ. Основные научно­методические результаты работы обобщены в монографиях [1,2] методологические основы - в пособиях [20,21 и 22].

Диссертация состоит из введения, 7 глав и выводов, изложенных на 320 с., включая 102 таблицы и 88 рисунков. Библиография содержит 256 источников на 23 с. Приложения на 4 с.

**ВЫВОДЫ**

1. Разработаны оригинальные методики термодинамического анализа процессов на основе природного газа, включающие
* расчет коэффициентов фугитивности реального газа в системе синтеза метанола методом Ньютона-Доджа с определением мольных объемов газовой смеси по двухпараметрическому уравнению Редлиха-Квонга для условий, когда метанол и вода могут находиться в жидком состоянии;
* расчет равновесного состава в системе синтеза метанола, позволяющий получать устойчивое решение методом половинного деления системы двух нелинейных алгебраических уравнений, описывающих условия равновесия.

Впервые с использованием разработанных методов показано, при каких условиях выход метанола в промышленных реакторах близок к равновесному.

1. Разработан кинетический метод анализа активности низкотемпературных катализаторов синтеза метанола, включающий расчет констант скоростей синтеза метанола на основе экспериментальных данных и компьютерный анализ результатов. Метод позволяет оперативно корректировать параметры кинетических моделей для модифицированных катализаторов.
2. Впервые проведено исследование кинетики образования углеводородов в реакции гидрирования СО как побочной реакции синтеза метанола. Показано, что образование углеводородов является комплексом последовательно-параллельных превращений, определяемым характером адсорбции молекул СО и Н2. С использованием кинетической модели, сформированной на этой основе, показано влияние условий синтеза на кинетику образования углеводородов, обобщена методика учета побочных реакций при кинетическом описании синтеза метанола.
3. Разработана адекватная нестационарная модель синтеза метанола, учитывающая дезактивацию Zn-Cu-катализатора при рабочем режиме его эксплуатации и при кратковременных термических воздействиях. Впервые проведен анализ динамики изменения активности катализатора в различных условиях его эксплуатации.
4. Впервые проведен анализ эффективности синтеза метанола на Zn­Cu-катализаторах, модифицированных с использованием плазменных генераторов и обладающих повышенной термостабильностью. Определены

параметры кинетической модели синтеза на образцах этого типа, получена количественная оценка константы скорости термической дезактивации и прогнозные оценки эффективности использования новых катализаторов в синтезе метанола.

1. С использованием нестационарной модели разработана методика и впервые проведены прогнозные расчеты изменения активности катализатора и технологических параметров работы реакторного блока синтеза метанола в различных условиях. Показано, что наиболее приемлемым критерием формирования оптимальной стратегии изменения управляющих параметров (давление, температура, состав и скорости потоков) является поддержание заданной производительности катализатора.
2. На основе комплексного физико-химического исследования впервые проведен совместный количественный анализ процессов конверсии природного газа и синтеза метанола с учетом прямых и обратных связей по синтез-газу. Предложены пути повышения производительности агрегатов синтеза метанола с 750000 до 870000 т метанола в год (на 16%), уменьшения расходных норм по природному газу, а также снижения общего объема катализатора.

Результаты работы внедрены и активно используются в ОАО «ТНХЗ», ЗАО «Метанол» (г.Томск) при решении оперативных и стратегических проблем развития производства метанола и при подготовке инженеров-химиков.