Писаренко, Елена Витальевна. Моделирование и разработка энерго- и ресурсосберегающих процессов получения метанола, диметилового эфира и низших олефинов из природного газа. : диссертация ... доктора технических наук : 05.17.08 / Писаренко Елена Витальевна; [Место защиты: Российский химико-технологический университет].- Москва, 2012.- 370 с.: ил. РГБ ОД, 71 13-5/129

РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИМЕНИ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

На правах рукописи



**ПИСАРЕНКО ЕЛЕНА ВИТАЛЬЕВНА**

Моделирование и разработка энерго- и
ресурсосберегающих процессов получения
метанола, диметилового эфира и
низших олефинов из природного газа

Специальность 05 Л 7.08 - Процессы и аппараты химических
технологии

Диссертация

на соискание ученой степени
доктора технических наук

МОСКВА

2012

**СОДЕРЖАНИЕ**

**Введение 7**

**ГЛАВА 1. Литературный обзор 10**

1. Установление механизма и построение

кинетической модели химической реакции 11

1. Синтез механизмов химических реакций и построение

соответствующих им кинетических моделей 11

1. Оценка констант и проверка адекватности

кинетических моделей 12

1. [Моделирование процесса в зерне катализатора 13](#bookmark11)
2. [Математические модели зерна катализатора 14](#bookmark12)
3. [Оценка эффективности работы зерна катализатора 16](#bookmark15)
4. [Моделирование процесса в каталитическом реакторе 17](#bookmark16)
5. [Однофазные модели 17](#bookmark17)
6. [Двухфазные модели 20](#bookmark19)
7. Множественность стационарных состояний в

каталитических реакторах 22

1. Анализ процесса получения синтез-газа

из природного газа 23

1. Описание технологий промышленных процессов

производства синтез-газа 23

1. Конструкции каталитических реакторов получения

синтез-газа 24

1. Кинетические модели и катализаторы реакции

получения синтез-газа 32

1. [Анализ процесса получения метанола из синтез-газа 38](#bookmark27)
2. Описание технологий промышленных процессов

производства метанола 38

1. Конструкции каталитических реакторов

получения метанола 41

1. Кинетические модели и катализаторы реакции

получения метанола 45

з

1. [Анализ процесса получения диметилового эфира 50](#bookmark32)
2. Описание технологий промышленных процессов

производства диметилового эфира 50

1. Кинетические модели и катализаторы реакции

получения диметилового эфира 53

1. [Анализ процесса получения низших олефинов 56](#bookmark37)

**ГЛАВА 2. Моделирование нелинейных каталитических**

**процессов 60**

1. Методы построения конкурирующих нелинейных моделей

многомаршрутных реакций 60

1. Преобразование нелинейных кинетических моделей для оценки

констант при ограниченной экспериментальной информации 64

1. Выбор стартового плана эксперимента при анализе

конкурирующих кинетических моделей 70

1. [Формирование информативных кинетических моделей 76](#bookmark44)
2. Дискриминация линейно параметризованных кинетических

моделей каталитических реакций 106

1. Методы оценки констант и дискриминации нелинейных

кинетических моделей 109

[**ГЛАВА 3. Множественность стационарных состояний режимов работы каталитических реакторов 112**](#bookmark61)

1. Методы расчета факторов эффективности работы сложных

каталитических систем, уравнения реакторных инвариантов и диффузионной стехиометрии 112

1. Методы установления множественности стационарных

состояний режимов работы каталитических реакторов 120

1. Анализ условий возникновения множественности

стационарных состояний: пути интенсификации процессов 129

**ГЛАВА 4. Моделирование процесса получения**

**синтез-газа из природного газа 139**

1. Построение кинетической модели реакции получения

синтез-газа 143

1. Построение кинетической модели реакции паровой

конверсии метана 143

1. Результаты кинетических экспериментов и

моделирования реакции паровой конверсии метана 150

1. Построение кинетической модели реакции

парокислородной конверсии метана 158

1. Результаты кинетических экспериментов

и моделирования реакции парокислородной

конверсии метана 165

* 1. [Моделирование процесса получения синтез-газа 169](#bookmark85)
		1. [Получение синтез-газа паровой конверсией метана 172](#bookmark86)
			1. Модель стендового реактора

паровой конверсии метана 172

* + - 1. Результаты моделирования процесса паровой

конверсии метана в стендовом реакторе 174

* + 1. Получение синтез-газа парокислородной

конверсией метана 175

4.2.2Л. Модель автотермическогореактора 179

1. Эскиз каталитического реактора

парокислородной конверсии метана 183

1. Основные преимущества аксиально-радиальной

конструкции по сравнению с традиционными 185

4.2.2А Описание технологического процесса и схемы

отделения конверсии метана природного газа 186

**ГЛАВА 5. Моделирование процесса получения метанола из синтез-газа 192**

1. [Построение кинетической модели реакции синтеза метанола 193](#bookmark94)
2. Проверка адекватности кинетической модели реакции

синтеза метанола 197

1. Модель зерна катализатора синтеза метанола и

расчет факторов эффективности работы зерна 200

1. [Модель каталитического реактора синтеза метанола 203](#bookmark232)
2. Анализ и моделирование эффективных

химико-технологических схем 206

1. [Основные критерии выбора оптимальной ХТС 208](#bookmark101)
2. [Моделирование процесса получения метанола 209](#bookmark102)
3. Моделирование процесса синтеза метанола

с переменным давлением в реакторах 210

1. Моделирование процесса синтеза метанола

постоянным давлением в реакторах (синтез-газ содержит невысокое количество азота до 25 *%* об) 212

1. Моделирование процесса синтеза метанола с

постоянным давлением в реакторах (синтез-газ содержит значительное количество азота) 220

1. Моделирование процесса синтеза метанола с

постоянным давлением в реакторах (синтез-газ содержит значительное количество С02 до 15 %об.) 224

**ГЛАВА 6. Моделирование процесса получения**

**диметилового эфира из метанола 234**

1. Построение кинетической модели реакции синтеза

диметилового эфира из метанола 234

1. Результаты кинетических экспериментов реакции

дегидратации метанола и оценка констант модели 238

1. Моделирование реакции дегидратации метанола

в лабораторном реакторе 241

1. Анализ и моделирование процесса синтеза

диметилового эфира 265

**ГЛАВА 7. Моделирование процесса получения**

**низших олефинов 270**

1. Построение кинетической модели реакции синтеза

диметилового эфира и олефиновых углеводородов 273

1. Экспериментальные исследования кинетики реакции получения

олефинов из метанола, оценка констант и проверка адекватности модели 280

1. Модель зерна катализатора синтеза низших олефинов и расчет

факторов эффективности работы зерна 309

1. Модель каталитического реактора синтеза

низших олефинов 311

1. Эскиз каталитического реактора получения

низших олефинов и моторных топлив 315

1. Режимы работы реакторного узла получения низших олефинов

и моторных топлив 316

1. Оценка эффективности работы реакторного узла получения

низших олефинов 317

1. Перспектива развития газонефтехимических отраслей

промышленности 320

**Заключение 323**

**Список используемых источников 326**

**ВВЕДЕНИЕ**

Двадцать первый век характеризуется быстрым развитием промышленности в ведущих капиталистических странах мира, в особенности химической и нефтехимической. Конкретно именно тех их отраслей, которые определяют уровень развития энергетики и производств ключевых химических продуктов (олефины, алифатические спирты, изоалкановые и ароматические углеводороды и т.п.). Следовательно, в настоящее время особые требования предъявляются к таким показателям производств как энергоресурсосбережение и экологическая безопасность - особенно по показателям количественного сброса в атмосферу парниковых газов и вредных для здоровья человека химических веществ.

Создание новых процессов и производств химических продуктов возможно за счет разработки новых катализаторов, технологического оборудования новых конструкций, совмещения в одном аппарате химических процессов и процессов переноса тепла и массы. Однако при этом исключительно перспективным является тот подход, в котором наряду с перечисленными выше требованиями реализуется комплексное совмещение в одном аппарате взаимодополняющих друг друга химических процессов (эндо- и экзотермических реакций, реакций обеспечивающих более полную конверсию исходного сырья и полученных побочных продуктов, реакций увеличивающих скорости медленных стадий сложного каталитического механизма химического превращения и т. п.), а также химических процессов с физическими процессами переноса тепла и массы. Перечисленные выше задачи могут быть решены за счет подбора комплексных полифункциональных катализаторов, разработки новых типов каталитических реакторов и за счет построения прецизионных кинетических и реакторных моделей изучаемого каталитического процесса. При этом в каждом элементе каталитического слоя в реакторе рассчитываются концентрации исходных реагентов, целевых и побочных продуктов, а также величины температур и давлений в реакционном потоке. По этой информации осуществляется направленный подбор полифункционального катализатора, конструкции реактора и режимов его эксплуатации. Так как созданные модели позволяют рассчитать условия проведения процесса с высокой точностью, то сокращаются затраты на проведение лабораторных и стендовых экспе­риментальных исследований при одновременном увеличении их надежности. Полная детальная информация о протекании изучаемых реакций на активных центрах поверхности катализатора и в каталитическом реакторе позволяет развить новые способы организации высокоэффективных каталитических процессов, которые обеспечивают повышение рентабельности промыш­ленных производств.

По моделям осуществляется оптимизация режимов работы реакторов, структуры химико-технологической схемы (ХТС) и режимов ее эксплуатации, обеспечивающих необходимые показатели по энергоресурсосбережению и экологичности разрабатываемых процессов, а также разработка систем управления отдельными технологическими аппаратами и ХТС в целом и систем автоматизированного проектирования новых высокорентабельных производств.

Исходя из вышеизложенного, целью настоящей работы являлось создание новых методов моделирования высокоэффективных каталитических процессов и разработка на их основе энерго-, ресурсосберегающих процессов конверсии природного газа в синтез-газ, метанол, диметиловый эфир, низшие олефиновые углеводороды. Преимущество новых технологий по сравнению с традиционными процессами заключается в сокращении энергозатрат, расходных норм по сырью и общей энергозамкнутости процесса.

Реализация цели предусматривает решение следующих задач:

- разработку методов оценки информационной обусловленности изучаемого процесса, допускающей построение прецизионных кинетических и реакторных моделей; \_

-разработку методов построения прецизионных кинетических моделей; -разработку методов установления числа констант (или их комбинаций), допускающих оценку, и вычисление их численных значений с заданной точностью;

-разработку методов оценки точности по модели основных показателей работы исследуемого процесса;

-разработку методов непрерывного планирования прецизионных и дискриминирующих экспериментов и методов дискриминации линейно и нелинейнопараметризованных математических моделей;

-разработку методов оценки величин факторов эффективности работы зерна катализатора в отношении ключевых реагентов и независимых химических реакций;

-создание методов оценки множественности стационарных состояний работы зерна катализатора и каталитического реактора;

- разработку способов регуляризации каталитических слоев в промышленном аппарате с целью интенсификации его работы, энерго-, ресурсосбережения;

-разработку методов целенаправленной организации каталитического процесса в реакторе, обеспечивающего максимальную селективность по целевым продуктам при заданной производительности;

-разработку прецизионных кинетических моделей реакций конверсии природного газа в синтез-газ, метанол, диметиловый эфир, низшие олефины;

-разработку математических моделей каталитических реакторов получения синтез-газа, метанола, диметилового эфира;

-разработку способов эксплуатации реакторных узлов получения синтез-газа из природного газа и метанола из синтез-газа, обеспечивающих получение высокочистого метанола при заданной производительности по метанолу;

-разработку способов эксплуатации реакторного узла низкотемпературного синтеза диметилового эфира при его высоком качестве и заданной производительности;

-создание энерго-, ресурсосберегающих химико-технологических схем получения метанола и диметилового эфира из природного газа.

Экспериментальная часть работы была выполнена на кафедре киберне­тики химико-технологических процессов.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

1. Развито научное направление «Моделирование нелинейных каталитических процессов», имеющее своей целью построение прецизионных математических моделей химической кинетики, зерна катализатора, каталитического реактора, позволяющих рассчитывать показатели эксплуатации химических или каталитических процессов с любой априори заданной точностью.
2. Разработана новая процедура анализа и моделирования нелинейных каталитических процессов, основывающаяся на совмещении в каталитической зоне реактора химических реакций и явлений массо- и теплопереноса и позволяющая организовать в каталитическом реакторе принципиально новые высоко энергосберегающие режимы его эксплуатации.
3. Создан новый метод построения прецизионных - по прогнозирующей способности-кинетических моделей многомаршрутных химических реакций в заданном классе механизмов химических превращений и установления максимального числа как индивидуальных, так и функциональных соотношений кинетических констант,

допускающих оценку по экспериментальным данным.

1. Разработаны методы преобразования кинетических моделей, позволяющие установить те из них, которые дают возможность прогнозировать поведение каталитического процесса с наибольшей точностью.
2. Разработаны методы планирования прецизионных экспериментов для оценки с заданной точностью констант нелинейнопараметризованных моделей с их предварительной линеаризацией или без ее использования.
3. Развит метод дискриминации линейно- и нелинейно параметризованных моделей, обеспечивающий минимизацию риска принятия неверного решения об установлении модели, наиболее соответствующей экспериментальным данным среди совокупности конкурирующих.
4. Развиты методы оценки макрокинетических параметров реакторных моделей по результатам стендового и промышленного эксперимента.
5. Разработаны методы расчета факторов эффективности и профилей

концентраций и температур в зерне катализатора для модели зерна с переменными по пространственным переменными

макрокинетическими параметрами.

1. Разработаны методы расчета профилей концентраций и температур в реакторе при макрокинетических параметрах модели реактора, зависящих от пространственных координат.
2. Разработаны методы оценки множественности стационарных состояний для модели зерна и реактора с макрокинетическими параметрами, зависящими от пространственных координат.
3. Созданы кинетические модели реакции паровой и парокислородной конверсии метана, получения метанола из синтез-газа, конверсии метанола в ДМЭ на новом низкотемпературном катализаторе ВТК-9, синтеза низших олефиновых углеводородов из метанола и ДМЭ, обеспечивающие прогнозирование показателей проведения каталитических процессов с заданной точностью.
4. Разработана технология процесса безрециркуляционного по сырью синтеза метанола из синтез-газа как с большим содержанием азота, так и с большим содержанием водорода в нем. Созданы новые реакторные узлы для их практической реализации, обеспечивающие получение высокочистого метанола.
5. Разработана технология низкотемпературного процесса получения ДМЭ на основе метанола, обеспечивающая при сокращении энергозатрат увеличение производительности процесса и качества производимого ДМЭ по сравнению с традиционными промышленными процессами.
6. Создан каталитический процесс конверсии метанола и ДМЭ на высококремнистых цеолитах в низшие олефины, обеспечивающий общее содержание олефиновых углеводородов в продуктах реакции свыше 50 *%* об. Последние могут служить эффективным сырьем для моторных топлив нового поколения, что подтверждено экспериментом.
7. Разработано комплексное математическое обеспечение для анализа и моделирования ресурсо-, энергосберегающих процессов переработки природного газа в компоненты моторных топлив и ключевые продукты нефтехимического синтеза.
8. Создан технологический регламент на проектирование процесса синтеза метанола из природного газа производительностью по метанолу 60000 т/год для ОАО «Газпром» (синтез-газ производится паровой конверсией метана)
9. Создан технологический регламент на проектирование процесса синтеза метанола из природного газа производительностью метанолу 100000 т/год для ЗАО «Инкор Инжиниринг» (синтез-газ производится парокислородной конверсией метана).

Проведен комплекс научно-исследовательских работ, направленных на создание каталитического процесса получения экологически чистых высокооктановых моторных топлив, удовлетворяющих европейским и мировым стандартам. Разрабатываемый процесс обеспечит производство моторных топлив из природного газа с себестоимостью, не превышающей себестоимость моторных топлив, производимых по традиционным технологиям из нефтяного сырья.