

РЕАКТОРЫ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА С ВЫХОДОМ ПРОДУКТА БОЛЕЕ 5 ОБ.%

Г.В. Мещеряков

Приведены конструкции реакторов синтеза метанола более 5 об.‰: два реактора, в которых в качестве теплосъемного элемента используется катализатор с псевдооживленным слоем, и реактор с неподвижным слоем катализатора. Для реактора с неподвижным слоем катализатора приведены несколько схем снятия тепла, выделяющегося в процессе протекания химических реакций.

Ключевые слова: синтез метанола, реактор, катализатор, теплообменник, равновесная концентрация.

Синтез метанола характеризуется выделением большого количества тепла при протекании экзотермических реакций и узким температурным интервалом, в котором происходит образование метанола. В связи с этим к реакторам синтеза метанола предъявляются повышенные требования по обеспечению температурного режима.

В существующих производствах метанола используются реактора двух типов: реактора с холодными байпасами [1–3] и реактора со встроенными теплообменниками [4–6].

В реакторах первого типа снятие тепла обеспечивается холодными байпасами и инертными газами, содержащимися в синтез-газе, поступающем на вход реактора. Такие схемы позволяют получать не более трех объемных процентов метанола на выходе реактора.

В реакторах второго типа выделяющееся тепло снимается встроенными теплообменниками и инертными газами. Выход продукта в таких реакторах не превышает пяти объемных процентов.

В настоящее время ведутся разработки реакторов синтеза метанола с выходом продукта более пяти объемных процентов.

Одним из перспективных направлений является использование в качестве тепло-съемного элемента вместо инертных газов жидких или твердых веществ, которые имеют более высокую теплоемкость.

Так американская фирма *Chemical Systems* ведет разработку трехфазного реактора с псевдооживлением, где в качестве теплосъемного элемента используется жидкость [7–9]. Выход метанола в таком реакторе достигает 15 % об.

Также ведутся работы по созданию реактора, где в качестве теплосъемного элемента используются мелкие твердые частицы, проходящие через реактор вместе с синтез-газом [10–12]. Достоинством такого реактора является то, что при использовании в качестве теплоносителя адсорбента продуктов реакции, возможно получение метанола при практически

полной переработке реакционной смеси. Вынос адсорбированных продуктов из слоя приводит к тому, что термодинамические ограничения перестают действовать.

Развитием этого направления являются реакторы, в которых в качестве тепло-съемного элемента используется катализатор.

Упрощенная схема реактора синтеза метанола с движущимся слоем катализатора приведена на рис. 1.

Синтез-газ и катализатор движутся по реактору сверху вниз. Температуры синтез-газа и катализатора в верхней части реактора одинаковы и равны 190–215 °С. Скорость движения катализатора выбирается такой, чтобы температура катализатора на выходе из реактора не превышала 260–270 °С. Катализатор выводится из реактора через холодильник 3, где он охлаждается холодным синтез-газом до температуры 230–240 °С, синтез-газ при этом нагревается до температуры 150–180 °С.

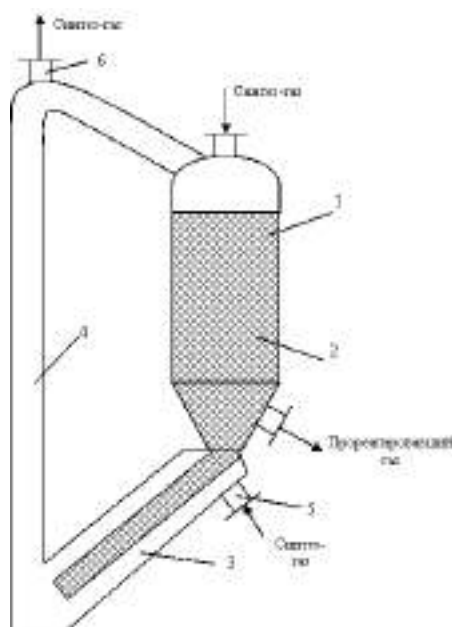


Рис. 1. Схема реактора синтеза метанола с движущимся слоем катализатора: 1 – реактор; 2 – катализатор; 3 – холодильник; 4 – транспортная труба; 5 – штуцер для подачи холодного синтез-газа; 6 – штуцер для отвода избыточного синтез-газа; 7 – штуцер для подачи недостающего синтез-газа

Далее катализатор по транспортной трубе 4 доставляется за счет лифт-эффекта на вход реактора синтез-газом. При движении по транспортной трубе температура газа и катализатора выравнивается. Если синтез-газа для создания лифт-эффекта больше, чем требуется для синтеза метанола, то избыток синтез-газа выводится через штуцер 6 и подается в холодильник, где синтез-газ остывает до температуры исходного синтез-газа и

подается на вход реактора. Если расход синтез-газа в транспортной трубе меньше, чем требуется для синтеза, то нехватку восполняют подачей синтез-газа через штуцер 7.

На рис. 2 изображен реактор синтеза метанола с псевдооживленным слоем катализатора.

Синтез-газ подается в реактор снизу, температуру синтез-газа поддерживают равной температуре начала реакции 190–215 °С, за счет теплообмена с отходящими из реактора газами в рекуперативном теплообменнике. В нижней части слоя катализатора расположена транспортная труба, через которую постоянно отводится часть катализатора в холодильник 4, где он охлаждается до температуры 190 – 215 °С и самопроизвольно под действием силы тяжести поступает в реактор синтеза метанола. Часть синтез-газа, которая через транспортную трубу выводится из зоны реакции, подается из холодильника на вход реактора. За счет интенсивного перемешивания температура катализатора одинакова во всех зонах псевдооживленного слоя и не превышает 260 – 270 °С. Температура катализатора поддерживается в данных пределах изменением расхода катализатора, поступающего из холодильника.

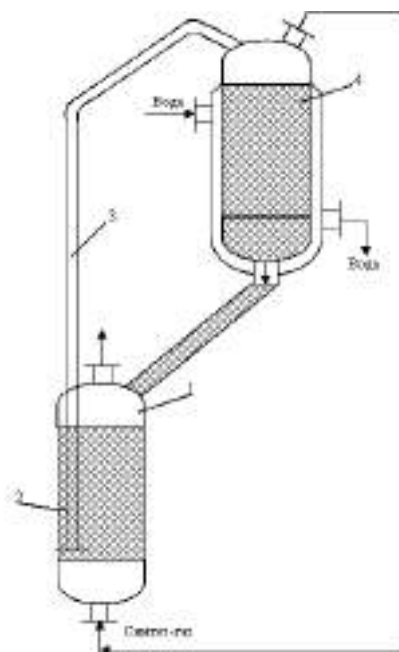


Рис. 2. Реактор синтеза метанола с псевдооживленным слоем катализатора: 1 – реактор; 2 – псевдооживленный слой катализатора; 3 – транспортная труба; 4 – холодильник

Все приведенные реакторы позволяют получить выход продукта значительно больший, чем в реакторах синтеза метанола, которые используются в настоящее время. Однако все они имеют ряд недостатков, кото-

рые не позволяют применять их в схемах синтеза метанола в широких масштабах.

К недостаткам следует отнести:

1. Наличие движущихся твердых частиц (катализатор либо теплоноситель), что приводит к истиранию катализатора, стенок и устройств, находящихся внутри слоя.

2. Усложнение технологических схем за счет аппаратов для отделения продуктов синтеза от твердых и жидких компонентов.

Реактор синтеза метанола с неподвижным слоем катализатора лишен этих недостатков (рис. 3).

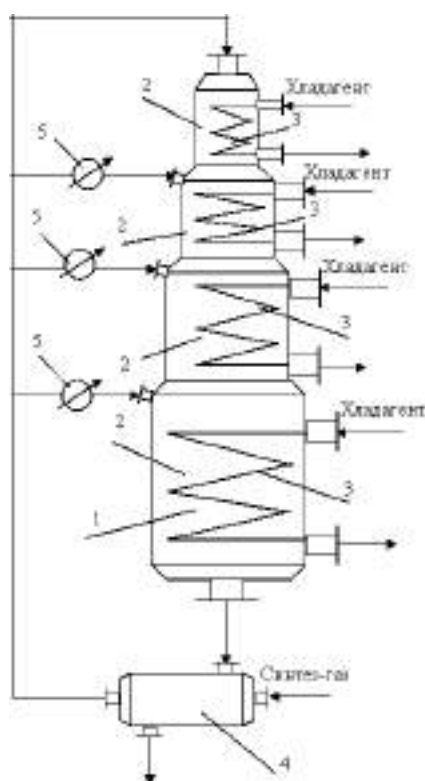


Рис. 3. Реактор с несколькими слоями катализатора, расположенными последовательно: 1 – реактор; 2 – слой катализатора; 3 – встроенные теплообменники; 4 – рекуперативный теплообменник; 5 – холодильники для поддержания температуры на входе в катализатор

Реактор состоит из нескольких слоев катализатора, конструкция каждого из которых соответствует шахтному реактору со встроенным теплообменником, то есть на каждом слое поддерживается квазиизотермический режим, а количество образовавшегося метанола не превышает 5 % об. Исходный синтез-газ разделяется перед входом в колонну на несколько потоков, равных количеству слоев катализатора в реакторе. В поток, который подается на вход первого слоя катализатора, добавляется метанол в

объеме, обеспечивающем на выходе из слоя образование равновесной смеси, содержащее около 5 % об. метанола. Газ после первого слоя катализатора, с концентрацией метанола, близкой к равновесной, смешивается со вторым потоком свежего синтез газа. Расход и температура второго потока поддерживаются такими, чтобы на входе в слой катализатора температура синтез-газа была равной температуре начала протекания реакции, то есть 210 – 220 °С, а концентрация метанола обеспечивала образование 5 % об. продукта при достижении равновесия на выходе из слоя катализатора.

Для всех последующих слоев при выборе расхода и температуре свежего синтез-газа, поступающего на вход, соблюдаются те же условия, что и для второго слоя. Количество катализатора в каждом последующем слое больше, так как количество синтез-газа, проходящего через него, увеличивается по сравнению с предыдущим слоем. Количество катализатора в слое определяется постоянством оптимальной объемной скорости газа 10^4с^{-1} .

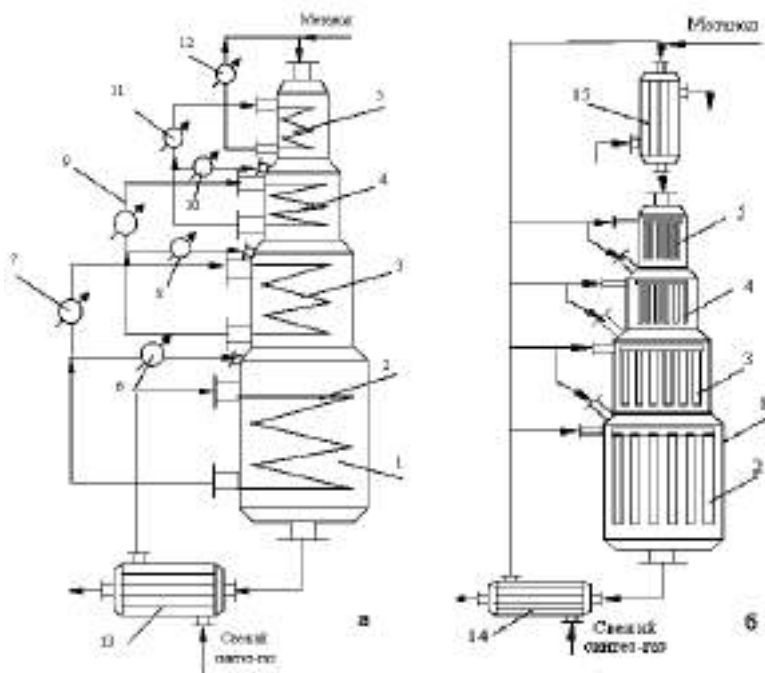


Рис. 4. Схемы снятия тепла в реакторах синтеза метанола (а – равновесная концентрация более 10 % об, б – равновесная концентрация менее 10 % об): 1 – реактор; 2,3,4,5 – встроенные теплообменники; 6,7,8,9,10, 11,12 – котлы-утилизаторы; 13, 14 – рекуперативный теплообменник; 15 – подогреватель

Синтез-газ подогревается до температуры начала химической реакции и разделяется на количество потоков, равное количеству слоев катализатора.

Нами предлагается несколько вариантов конструкций реакторов, отличающихся способом снятия тепла в слое катализатора.

Реактор синтеза метанола (рис. 4а) в котором расход свежего синтез-газа, поступающего в смесительную камеру, меньше расхода синтез-газа, поступающего в эту камеру из предыдущего слоя, то есть концентрация метанола в синтез газе из предыдущего слоя более чем в 2 раза превышает 5 % об.

Конструкция встроенного теплообменника соответствует конструкции теплообменника фирмы *Casale* [207], то есть пластинчатый теплообменник. В качестве хладагента используется холодный синтез-газ. Расход холодного синтез газа, проходящего через встроенный теплообменник равен расходу синтез-газа, проходящего через слой катализатора, в который встроен данный теплообменник. Рассматривается четырехслойный реактор.

Свежий синтез-газ нагревается до температуры 170–180 °С отходящим от колонны прореагировавшим синтез-газом в рекуперативном теплообменнике 12 и поступает в трубное пространство встроенного теплообменника 2 четвертого слоя катализатора, где подогревается до температуры 240°С, обеспечивая квазиизотермический режим в четвертом слое катализатора. Далее синтез газ после теплообменника 2 четвертого слоя разделяется на два потока. Первый проходит через котел-утилизатор 6, где охлаждается до температуры, необходимой для поддержания температуры на входе четвертого слоя, и после смешения с синтез-газом, поступающим из третьего слоя катализатора, поступает на вход четвертого слоя катализатора. Второй проходит котел-утилизатор 7, где охлаждается до 170–180°С, и поступает во встроенный теплообменник 3, третьего слоя катализатора, где нагревается до 240–245°С, обеспечивая квазиизотермический режим в третьем слое катализатора. После теплообменника 3 синтез-газ разделяется на два потока. Первый проходит котел-утилизатор 8 и с температурой, необходимой для поддержания температуры на входе третьего слоя катализатора, поступает после смешения с синтез-газом после второго слоя катализатора на вход третьего слоя. Второй поток проходит через котел-утилизатор 9 и с температурой 170 –180°С поступает во встроенный теплообменник 4 второго слоя катализатора. После теплообменника 4 синтез-газ разделяется на два потока. Первый проходит через котел-утилизатор 10, смешивается с синтез-газом после первого слоя катализатора и поступает на вход второго слоя катализатора. Второй проходит через котел-утилизатор 11, встроенный теплообменник 5 первого слоя катализатора, котел утилизатор 12, смешивается с метанолом и поступает на вход первого слоя катализатора.

Реактор синтеза метанола (рис. 4б), в котором расход свежего синтез-газа, поступающего в смесительную камеру, больше расхода синтез-газа, поступающего в эту камеру из предыдущего слоя катализатора, то

есть концентрация метанола в синтез-газе из предыдущего слоя менее 10 % об.

Конструкция встроенного теплообменника – пластинчатая. Хладагент – холодный синтез-газ.

Свежий синтез-газ поступает в рекуперативный теплообменник 7, где нагревается до температуры 170–180°C отходящими из реактора газами. Далее синтез-газ разделяется на 4 потока для четырехслойного катализатора. Если число слоев больше или меньше 4, то количество потоков равно количеству слоев катализатора в реакторе. Первый поток смешивается с метанолом, подогревается в теплообменнике 6 до температуры начала реакции 210–215°C и поступает на вход первого слоя катализатора. Второй, третий и четвертый потоки разделяются на два потока. Большой поток направляется во встроенный теплообменник соответствующего слоя катализатора, где нагревается до 240–245°C, обеспечивая квазиизотермический режим в слое катализатора, а меньший направляется в смесительную камеру, расположенную после слоя катализатора. В смесительной камере смешивается синтез-газ после предыдущего слоя катализатора, большой поток после встроенного в этот слой теплообменника и меньший поток. За счет меньшего потока поддерживается температура на входе в следующий слой катализатора.

Для поддержания температурного режима слоя катализатора более близкого к изотермическому необходимо во встроенные пластинчатые или трубчатые теплообменники подавать либо газ в количестве значительно большем, чем расход синтез-газа, поступающего в слой катализатора либо жидкость (рис. 1). В качестве газообразного хладагента может быть использован инертный газ, например, азот, а в качестве жидкого хладагента – вода.

Список литературы

1. Sie S.T. Stud. Surf. Sci. Catal. 1994. №.85. P. 627.
2. Елисеев О.П. Технология «газ в жидкость» // Рос. хим. ж. 2008. Т. LII. №6. С. 53–62.
3. Dry M. E. Appl. Catal. A: General. 1999. №. 189. P. 185.
4. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительная конверсия метана // Успехи химии. 2005. Т. 74. С. 1216–1245.
5. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change // Eds. S. Solomon. D. Qin. M. Manning. e.a. Cambridge. United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press. 2007. 996 p.
6. Арутюнов В.С. Некоторые тенденции энергетики начала XXI века // Рос. хим. ж. 2008. Т. LII. №.6. С. 4–10.

7. Шервин М., Франк М. Трехфазная система получения метанола / Американская техника и промышленность. Сборник рекламных материалов. 1978. № 4. 600 С.

8. Системный анализ процессов получения синтетических жидких топлив / С.Я Бродский. [и др.]. М.: Химия, 1994. 272 с.

9. Леонов В.Е., Завельская Л.А., Формалева Е.Л. Поиск новых путей синтеза метанола – жидкофазный синтез: тезисы докл. / Физ.-хим. основы синтеза метанола. Метанол-3. 3 Всес. совещ. М., 1986. С. 26–27.

10. Westerterp K.P., Kuczyskim. A model for a countercurrent gas-solid-solid trickle flow reactor for equilibrium reactions. The methanol synthesis. // Chemical Eng. Sci. 1987. Vol. 42. №8. P. 1871–1885.

11. Крупник Л.И., Смалий В.Н., Павлова Н.П. Реакторная система метанола с твердым мелкодисперсным теплоносителем: тезисы докл. / Физ.-хим. основы синтеза метанола. Метанол-3. 3 Всес. совещ. М., 1986. С. 29–30.

12. Крупник Л.И., Овсиенко П.В. Газофазные каталитические реакторы с твердым мелкодисперсным теплоносителем // Хімічна промисловість України. 2000. №1–2. С. 75–79.

Мещеряков Геннадий Владимирович, processy@dialog.nirhtu.ru, канд. техн. наук, доцент, заведующий кафедрой процессов и аппаратов химической технологии, Россия, Новомосковск, НИ (ф) РХТУ им. Д.И. Менделеева

METHANOL SYNTHESIS REACTOR WITH THE YIELD OF MORE 5 VOL. %

G.V. Meshcheryakov

The paper presents the design of methanol synthesis reactors more than 5 vol. %. These are two reactors in which the catalyst with the false-liquid layer and the reactor with the fixed layer of the catalyst are used as a heat reduced element. Some schemes removing heat generated during the chemical reactions are shown for the reactor with the fixed layer.

Keywords: methanol synthesis, reactor, catalyst, heat exchanger, the equilibrium concentration.

Meshcheryakov Gennady, processy@dialog.nirhtu.ru, Candidate of Technical Sciences, a senior lecturer, Head of Department "Processes and devices of chemical technology", Russia, Novomoskovsk, The Novomoskovsk's Institute (subdivision) of the Mendeleyev Russian Chemical-Technological University