

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
 федеральное государственное автономное  
 образовательное учреждение высшего образования  
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа **Инженерная школа природных ресурсов**  
 Направление подготовки **18.03.01 Химическая технология**  
 Отделение школы (НОЦ) **Отделение химической инженерии**

### БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Тема работы
<b>Исследование эффективности технологических схем синтеза метанола на математической модели</b>

УДК 661.721.4:519.876

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д6В	Солдатов Владимир Константинович		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Юрьев Е.М.	К.Т.Н.		

### КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Якимова Т.Б.	К.Э.Н., ДОЦЕНТ		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Сечин А.А.	К.Т.Н.		

### ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Юрьев Е.М.	К.Т.Н.		



<p><i>энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<p>Таблица 2. Данные для расчета подустановок разделения синтез-газа и метанола-сырца в программе Unisim Design</p> <table border="1" data-bbox="592 185 1516 689"> <thead> <tr> <th>№</th> <th>Параметр</th> <th>Значение</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1.</td> <td>Степень отбора метанола в жидкость в каждом сепараторе, %</td> <td>не менее 85 %</td> </tr> <tr> <td>2.</td> <td>Содержание метанола в метаноле-сырце, мас. %</td> <td>не менее 80 %</td> </tr> <tr> <td>3.</td> <td>Количество рекуперативных теплообменников на каждом этапе разделения</td> <td>не менее 1</td> </tr> <tr> <td>4.</td> <td>Перепад температуры углеводородного потока в воздушных и водяных холодильниках, °С</td> <td>не более 40</td> </tr> <tr> <td>5.</td> <td>Температура холодной воды в водяных теплообменниках, °С</td> <td>15-30</td> </tr> <tr> <td>6.</td> <td>Температура нагретой воды в водяных теплообменниках, °С</td> <td>не более 45</td> </tr> <tr> <td>7.</td> <td>Перепад температур воздуха в АВО, °С</td> <td>не более 20</td> </tr> <tr> <td>8.</td> <td>Параметры охлаждающей среды во всех воздушных и водяных холодильниках</td> <td>одинаковые</td> </tr> </tbody> </table> <p>Таблица 3. Состав циркуляционного газа для расчета на программе</p> <table border="1" data-bbox="592 719 1516 846"> <thead> <tr> <th>Содержание вещества, мольн. %</th> <th>СО</th> <th>СО<sub>2</sub></th> <th>Н<sub>2</sub></th> <th>Н<sub>2</sub></th> <th>СН<sub>4</sub></th> <th>Диметиловый эфир</th> <th>Н<sub>2</sub>О</th> <th>Метанол</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Состав № 1</td> <td>3</td> <td>2,2</td> <td>82,4</td> <td>0,9</td> <td>10,9</td> <td>0,01</td> <td>0,09</td> <td>0,5</td> </tr> </tbody> </table>	№	Параметр	Значение	1.	Степень отбора метанола в жидкость в каждом сепараторе, %	не менее 85 %	2.	Содержание метанола в метаноле-сырце, мас. %	не менее 80 %	3.	Количество рекуперативных теплообменников на каждом этапе разделения	не менее 1	4.	Перепад температуры углеводородного потока в воздушных и водяных холодильниках, °С	не более 40	5.	Температура холодной воды в водяных теплообменниках, °С	15-30	6.	Температура нагретой воды в водяных теплообменниках, °С	не более 45	7.	Перепад температур воздуха в АВО, °С	не более 20	8.	Параметры охлаждающей среды во всех воздушных и водяных холодильниках	одинаковые	Содержание вещества, мольн. %	СО	СО <sub>2</sub>	Н <sub>2</sub>	Н <sub>2</sub>	СН <sub>4</sub>	Диметиловый эфир	Н <sub>2</sub> О	Метанол	Состав № 1	3	2,2	82,4	0,9	10,9	0,01	0,09	0,5
№	Параметр	Значение																																												
1.	Степень отбора метанола в жидкость в каждом сепараторе, %	не менее 85 %																																												
2.	Содержание метанола в метаноле-сырце, мас. %	не менее 80 %																																												
3.	Количество рекуперативных теплообменников на каждом этапе разделения	не менее 1																																												
4.	Перепад температуры углеводородного потока в воздушных и водяных холодильниках, °С	не более 40																																												
5.	Температура холодной воды в водяных теплообменниках, °С	15-30																																												
6.	Температура нагретой воды в водяных теплообменниках, °С	не более 45																																												
7.	Перепад температур воздуха в АВО, °С	не более 20																																												
8.	Параметры охлаждающей среды во всех воздушных и водяных холодильниках	одинаковые																																												
Содержание вещества, мольн. %	СО	СО <sub>2</sub>	Н <sub>2</sub>	Н <sub>2</sub>	СН <sub>4</sub>	Диметиловый эфир	Н <sub>2</sub> О	Метанол																																						
Состав № 1	3	2,2	82,4	0,9	10,9	0,01	0,09	0,5																																						
<p><b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b></p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Введение.</li> <li>2) Физико-химические основы синтеза метанола.</li> <li>3) Технологические схемы низкотемпературного синтеза метанола.</li> <li>4) Математическое моделирование синтеза метанола. Примеры математических моделей.</li> <li>5) Цели и задачи работы.</li> <li>6) Характеристика объекта исследования — установки синтеза метанола «М-750».</li> <li>7) Характеристика компьютерной программы моделирования синтеза метанола, разработанной в ТПУ.</li> <li>8) Результаты моделирования различных комбинаций реакторных схем при минимальном расходе газа на реактор.</li> <li>9) Влияние расхода синтез-газа на получение продуктов в различных комбинациях реакторов и сепарационных устройств</li> <li>10) Результаты расчета газожидкостного равновесия в UniSim Design.</li> <li>11) Обсуждение результатов.</li> <li>12) Раздел «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение».</li> <li>13) Раздел «Социальная ответственность».</li> <li>14) Заключение (выводы).</li> </ol>																																													
<p><b>Перечень графического материала</b></p> <p><i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Технологическая схема синтеза метанола на низкотемпературном катализаторе (агрегат М-750).</li> <li>2) Технологическая схема работы реактора синтеза метанола с отводом промежуточных продуктов с каждой катализаторной полки.</li> <li>3) Профили температур и концентраций метанола по длине реакционной зоны в реакторе синтеза метанола (при использовании модернизированной схемы).</li> <li>4) Зависимость расхода метанола-сырца с установки от расхода сырья в реактор (при использовании модернизированной схемы).</li> </ol>																																													
<p><b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b> <i>(с указанием разделов)</i></p>																																														
<p><b>Раздел</b></p>	<p><b>Консультант</b></p>																																													
<p><b>«Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»</b></p>	<p>Якимова Т.Б., кандидат экономических наук, доцент ОСГН</p>																																													
<p><b>«Социальная</b></p>	<p>Сечин А. А., ассистент, отделение общетехнических дисциплин</p>																																													

ответственность»	ШБИП ТПУ
<b>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</b>	
—	

<b>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</b>	<b>02 марта 2020 г.</b>
---	-------------------------

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
 федеральное государственное автономное  
 образовательное учреждение высшего образования  
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Инженерная школа природных ресурсов  
 Отделение химической инженерии  
 Направление 18.03.01 Химическая технология  
 Профиль «Химическая технология подготовки и переработки нефти и газа»  
 Уровень образования — бакалавриат  
 Период выполнения — весенний семестр 2019/2020 учебного года

Форма представления работы:

**бакалаврская работа**

(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН**  
**выполнения выпускной квалификационной работы**

Срок сдачи студентом выполненной работы:	03 июня 2020 г.
--	-----------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
12.03.2020 г.	Введение.	5
23.03.2020 г.	Физико-химические основы синтеза метанола. Технологические схемы низкотемпературного синтеза метанола. Отделение метанола от непрореагировавшего синтез-газа. Математическое моделирование синтеза метанола. Примеры математических моделей.	15
07.04.2020 г.	Цели и задачи работы. Характеристика объекта исследования — установки синтеза метанола «М-750». Характеристика компьютерной программы моделирования синтеза метанола, разработанной в ТПУ.	20
30.04.2020 г.	Результаты моделирования различных комбинаций реакторных схем при минимальном расходе газа на реактор. Влияние расхода синтез-газа на получение продуктов в различных комбинациях реакторов и сепарационных устройств. Результаты расчета газожидкостного равновесия в UniSim Design. Обсуждение результатов.	50
17.05.2020 г.	Раздел «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение». Раздел «Социальная ответственность». Заключение (выводы).	10

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
<b>Доцент</b>	<b>Юрьев Е.М.</b>	<b>К.Т.Н.</b>		

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
<b>2Д6В</b>	<b>Солдатов Владимир Константинович</b>		

**СОГЛАСОВАНО:**

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
<b>Доцент</b>	<b>Мойзес О.Е.</b>	<b>К.Т.Н.</b>		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА  
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСООБЪЕКТИВНОСТЬ И  
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
2Д6В	Солдатову Владимиру Константиновичу

<b>Школа</b>	Инженерная школа природных ресурсов	<b>Отделение школы (НОЦ)</b>	Отделение химической инженерии
<b>Уровень образования</b>	Бакалавриат	<b>Направление/специальность</b>	18.03.01 Химическая технология

**Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:**

1. <i>Стоимость ресурсов исследования: материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	<i>Стоимость выполняемых работ, материальных ресурсов, согласно применяемой техники и технологии, в соответствии с рыночными ценами. Оклады в соответствии с окладами сотрудников «НИ ТПУ»</i>
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- районный коэффициент- 1,3;</li> <li>- коэффициент дополнительной заработной платы – 0,15;</li> <li>- норма амортизации 25%.</li> </ul>
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	<i>В соответствии с налоговым кодексом Российской Федерации. Отчисления во внебюджетные фонды – 30,2 %</i>

**Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:**

1. <i>Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения исследования с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения</i>	<i>Анализ потенциальных потребителей, анализ конкурентных технических решений, оценка готовности проекта к коммерциализации</i>
2. <i>Планирование и формирование бюджета проекта</i>	<i>Определение этапов работ; определение трудоемкости работ; разработка графика Ганта Определение затрат на проектирование (смета затрат)</i>
3. <i>Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования</i>	<i>Оценка эффективности проекта</i>

**Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):**

1. Карта сегментирования рынка
2. Оценка конкурентоспособности технических решений
3. Матрица SWOT
4. Календарный план график проведения работ

<b>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</b>	
---	--

**Задание выдал консультант:**

<b>Должность</b>	<b>ФИО</b>	<b>Ученая степень, звание</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
Доцент ОСГН	Якимова Татьяна Борисовна	К.Э.Н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
2Д6В	Солдатов Владимир Константинович		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА  
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
2Д6В	Солдатову Владимиру Константиновичу

<b>Школа</b>	Инженерная школа природных ресурсов	<b>Отделение школы (НОЦ)</b>	Отделение химической инженерии
<b>Уровень образования</b>	Бакалавриат	<b>Направление/специальность</b>	18.03.01 Химическая технология

Тема ВКР:

<b>Математическое моделирование схемы реакторного блока синтеза метанола</b>	
<b>Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:</b>	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	Объект исследования – синтез метилового спирта. Область применения – газохимическая промышленность.
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
<b>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</b> – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.	– "Трудовой кодекс Российской Федерации" от 30.12.2001 N 197-ФЗ – СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы. – СНиП 21-01-97 Пожарная безопасность зданий и сооружений
<b>2. Производственная безопасность:</b> 2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов 2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия	Анализ вредных факторов: – Отклонение показателей микроклимата; – Статические физические перегрузки; – Повышенный уровень шума; – Недостаточная освещенность рабочей зоны; – Нервно-психические перегрузки; – Перегрузка зрительного аппарата; – Повышенная напряженность электрического поля; Анализ опасных факторов: – Электрический ток; – Пожарная безопасность;
<b>3. Экологическая безопасность:</b>	– На литосферу оказывают влияние отходы, образующиеся при выполнении работ: бумага, пластик, отработанные люминесцентные лампы и т.д. Основной задачей предотвращения влияния является подбор способов их утилизации. На гидросферу и атмосферу в процессе разработки математической модели влияние минимально.
<b>4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</b>	Возникновение ЧС, требующих обеспечения электро- и пожаро-взрывобезопасности на рабочем месте. Перечень возможных ЧС: - пожар;

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
--	--

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент отделения общетехнических дисциплин	Сечин Андрей Александрович	Кандидат технических наук		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д6В	Солдатов Владимир Константинович		



**ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП 18.03.01 «Химическая технология»**

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)	Требования ФГОС ВПО, критериев и/или заинтересованных сторон
<b><i>Профессиональные компетенции</i></b>		
P1	Применять базовые и специальные, математические, естественнонаучные, социально-экономические и профессиональные знания в профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ПК-1, 2, 3, 19, 20), Критерий 5 АИОР (п. 1.1), <b>CDIO (пп. 1.1, 4.1, 4.3, 4.8)</b>
P2	Применять знания в области современных химических технологий для решения производственных задач.	Требования ФГОС (ПК-7, 11, 17, 18, ОК-8), Критерий 5 АИОР (пп. 1.1, 1.2), <b>CDIO (пп. 1.1, 3.2, 4.2, 4.3, 4.5, 4.6)</b>
P3	Ставить и решать задачи производственного анализа, связанные с созданием и переработкой материалов с использованием моделирования объектов и процессов химической технологии.	Требования ФГОС (ПК-1, 5, 8, 9, ОК-2,3), Критерий 5 АИОР (п. 1.2), <b>CDIO (пп. 1.2, 2.1, 4.5)</b>
P4	Разрабатывать <b>новые</b> технологические процессы, проектировать и использовать новое оборудование химической технологии, <b>проектировать объекты химической технологии в контексте предприятия, общества и окружающей среды.</b>	Требования ФГОС (ПК-11, 26, 27, 28), Критерий 5 АИОР (п. 1.3), <b>CDIO (пп. 1.3, 4.4, 4.7)</b>
P5	Проводить теоретические и экспериментальные исследования в области современных химических технологий.	Требования ФГОС (ПК-4, 21, 22, 23, 24, 25, ОК-4,6), Критерий 5 АИОР (п. 1.4), <b>CDIO (п. 2.2)</b>
P6	Внедрять, эксплуатировать и обслуживать современное высокотехнологичное оборудование, обеспечивать его высокую эффективность, <b>выводить на рынок новые материалы</b> , соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химико-технологическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды.	Требования ФГОС (ПК-6, 10, 12, 13, 14, 15, ОК-6, 13, 15), Критерий 5 АИОР (п. 1.5), <b>CDIO (пп. 4.1, 4.7, 4.8, 3.1, 4.6)</b>
<b><i>Общекультурные компетенции</i></b>		
P7	Демонстрировать знания социальных, этических и культурных аспектов профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-5, 9, 10, 11), Критерий 5 АИОР (пп. 2.4, 2.5), <b>CDIO (п. 2.5)</b>

P8	Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-1, 2, 7, 8, 12), Критерий 5 АИОР (п. 2.6), <b>CDIO (п. 2.4)</b>
P9	<i>Активно</i> владеть <i>иностранным языком</i> на уровне, позволяющем разрабатывать документацию, презентовать результаты профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-14), Критерий 5 АИОР (п. 2.2), <b>CDIO (пп. 3.2, 3.3)</b>
P10	Эффективно работать индивидуально и в коллективе, <i>демонстрировать лидерство в инженерной деятельности и инженерном предпринимательстве</i> , ответственность за результаты работы и готовность следовать корпоративной культуре организации.	Требования ФГОС (ОК-3, 4), Критерий 5 АИОР (пп. 1.6, 2.3), <b>CDIO (пп. 4.7, 4.8, 3.1)</b>

## Реферат

Выпускная классификационная работа содержит 84 страниц, 11 рисунков, 39 таблиц, 27 источников литературы.

Ключевые слова: метанол, синтез-газ, математическое моделирование, реактор, сепарация.

Объектом исследования является реакторный блок установки синтеза метанола «М – 750».

Цель работы – Усовершенствование существующей реакторной схемы с помощью моделирующих программ.

Основной метод, используемый в работе, — метод математического моделирования.

Степень внедрения: полученные данные могут быть применены для проектирования усовершенствованных схем синтеза метанола на основе полочных реакторов.

Математическая модель реактора синтеза позволяет варьировать многие технологические параметры, влияющие на выход конечного продукта. Поэтому существует возможность продолжения исследований в данной области.

## Содержание

Введение.....	13
1 Литературный обзор .....	17
1.1 Физико-химические основы синтеза метанола .....	17
1.1.1 Влияние состава исходного газа на процесс синтеза метанола .....	18
1.1.2 Влияние давления на процесс синтеза метанола .....	19
1.1.3 Влияние температуры на процесс синтеза метанола .....	20
1.2 Технологические схемы низкотемпературного синтеза метанола .....	21
1.3 Математическое моделирование синтеза метанола. Примеры математических моделей .....	24
1.3.1 Математическая модель процесса синтеза метанола авторов К.М. V.Bussche и G.F. Froment .....	24
1.3.2 Математическая модель процесса синтеза метанола автора Н.W. Lim .....	28
1.3.3 Математическая модель процесса синтеза метанола автора G. H. Graaf .....	33
1.3.4 Математическая модель процесса синтеза метанола автора А.Я. Розовского .....	37
2 Объекты и методы исследования .....	40
2.1 Характеристика объекта исследования – установки синтеза метанола «М – 750» .....	40
2.2 Характеристика компьютерной программы моделирования синтеза метанола, разработанной в ТПУ .....	42
3 Экспериментальная часть .....	47
3.1 Разработка, расчет и анализ усовершенствованных технологических схем синтеза метанола .....	49
3.2 Исследование влияния расхода исходного газа в реактор на выход метанола для схем «1-2-4» и «1-2-3-4» .....	51
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение ...	54

4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения .....	54
4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования .....	54
4.1.2 Анализ конкурентных технических решений .....	55
4.1.3 SWOT-анализ .....	56
4.2 Планирование проекта .....	59
4.3 Бюджет исследования .....	62
4.3.1 Расчет материальных затрат .....	63
4.3.2 Расчет затрат на специальное оборудование .....	63
4.3.3 Основная заработная плата исполнителей темы .....	64
4.3.4 Дополнительная заработная плата исполнителей темы .....	65
4.3.5 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления) .....	65
4.3.6 Формирование бюджета исследовательского проекта .....	66
5 Социальная ответственность .....	67
5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности .....	67
5.2 Производственная безопасность .....	70
5.2.1 Отклонение показателей микроклимата .....	72
5.2.2 Статические физические перегрузки .....	72
5.2.3 Нервно-психические перегрузки .....	73
5.2.4 Перегрузка зрительного аппарата .....	74
5.2.5 Повышенный уровень шума .....	74
5.2.6 Недостаточная освещенность рабочей зоны .....	75
5.2.7 Электрический ток .....	75
5.2.8 Пожарная безопасность .....	76
5.3 Экологическая безопасность .....	77
5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях .....	78
Заключение .....	80
Список использованной литературы .....	81

## Введение

Метанол является одним из важнейших крупнотоннажных химических продуктов, который находит применение во многих отраслях экономики. В органическом синтезе метиловый спирт используют для производства формальдегида, формалина, уксусной кислоты и ряда эфиров (например, МТБЭ и ДМЭ), изопрена и др. Метанол применяется в газовой промышленности для предотвращения гидратообразования в трубопроводах. Появилась и быстро прогрессирует новая область использования метанола – в качестве сырья для производства олефинов по технологиям coal-to-methanol, methanol-to-olefins (МТО) и methanol-to-propylene process (МТП) [1]. Также стремительно развивается использование метанола как топлива, что в свою очередь стимулирует ввод новых и расширение существующих мощностей по его производству.

Сырьем для производства метанола главным образом является природный газ (преимущественно, метан). Также известны, но менее распространены схемы использования отходов нефтепереработки, коксующихся углей как сырья для получения синтез-газа. Существуют проекты по получению метанола из растительной и животной биомассы (шелухи зерен и семечек, сухих листьев, навоза, помета), а также из органического мусора.

Сейчас метанол пользуется большим спросом на мировом рынке, особенно в России, где использование отечественных мощностей по производству метанола уже превышает 90%. Дальнейшее развитие производства стало возможным только при вводе в эксплуатацию новых объектов. Российский рынок метанола активно развивается благодаря реконструкции существующих заводов и внедрению новых технологий в процесс.

В 2019 г России было произведено 4,46 млн т метанола, что составляет примерно 5% от мирового объема производства. По итогам 2019 г к числу

лидеров по производству метанола в России относятся: ПАО «Метафракс» – г. Губаха (24 %), ООО ОХК «Щекиноазот» – г. Тула (21 %), ООО «Сибирская метанольная химическая компания» – г. Томск (20 %) и ООО «Томет» – г. Самара (19 %) [2].

Метанол российского производства реализуется, как на внутреннем рынке, так и за рубежом, а также используется для собственного потребления компаниями-производителями спирта. Из рисунка 1 видно, что за последние пять лет на фоне увеличения темпов производства объем отгрузок метанола на внутренний рынок и объем собственного потребления изменились незначительно, а объем экспорта увеличивается год за годом. В итоге в 2019 году экспорт вырос на 66% относительно 2015 года. Импорт метанола в РФ за последние пять лет практически отсутствовал, лишь в 2015 году отмечались незначительные поставки спирта белорусского производства [1].



Рисунок 1 – Распределение ресурсов метанола в РФ с 2015 до 2019 г [1]

Структура потребления метанола за период с 2015 года по 2019 год менялась незначительно, при этом производство формальдегида традиционно занимает примерно половину от общего объема метилового спирта в России (рисунок 2). Синтез высокооктановых добавок (МТБЭ и МТАЭ) занимает второе место в области потребления метилового спирта, за ним следует применение метанола в качестве ингибитора гидратообразования в газовой

промышленности, производство уксусной кислоты и другие сферы его применения.

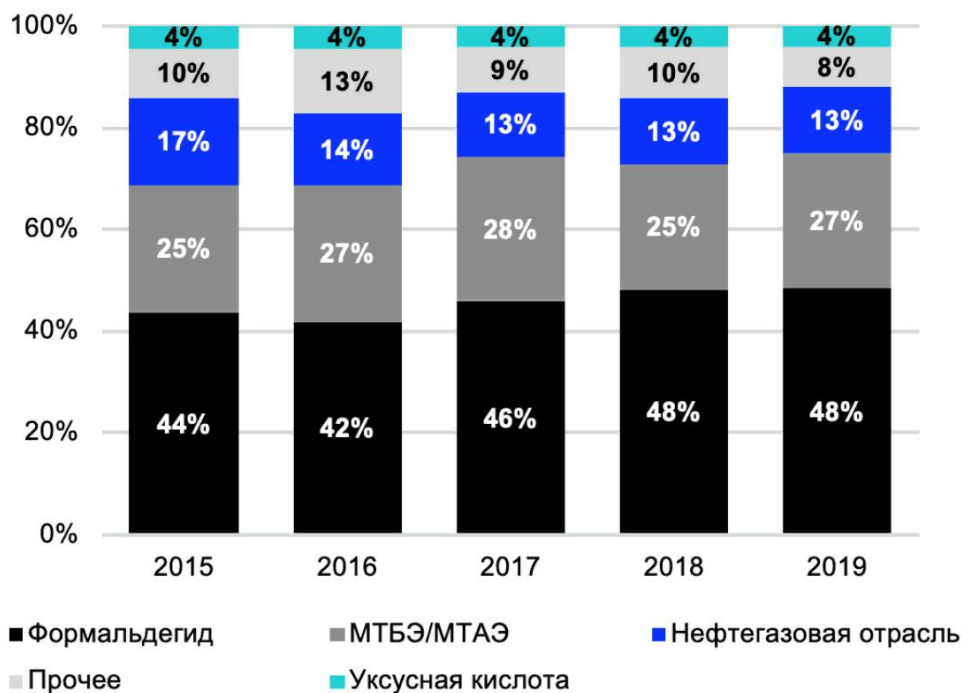


Рисунок 2 - Динамика структуры потребления метанола с 2015 по 2019 г [1]

Финляндия является основным транзитным пунктом для дальнейшего распределения спирта по другим странам. В страны Азии, в частности, в Китай, который является крупнейшим мировым импортером метанола, поставка крупнотоннажных продуктов от существующих производств затруднена из-за высоких логистических затрат.

Таблица 1 – Структура экспорта метанола в 2019 г. по регионам мира и странам назначения [3]

Регион мира	Страна	Объем экспорта, тыс. т	Доля в общем объеме экспорта
Европа	Финляндия	916,66	44 %
	Польша	300,22	14 %
	Нидерланды	286,22	14 %
	Словакия	151,07	7 %
	Литва	111,10	5 %



Продолжение таблицы 1

Европа	Румыния	68,79	3 %
	Латвия	11,52	1 %
	Германия	2,69	0 %
	Болгария	0,22	0 %
	Эстония	0,18	0 %
СНГ	Беларусь	85,74	4 %
	Казахстан	41,14	2 %
	Украина	37,32	2 %
	Кыргызстан	0,39	0 %
Ближний и Средний восток	Турция	79,03	4 %

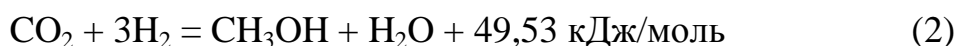
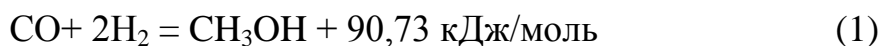
В целом в России к 2030 г планируется ввести в эксплуатацию не менее 14 крупных метанольных производств суммарным выпуском более 19 млн т. в год, что почти в пять раз превышает текущую мощность. И хотя у рынка ЕС ограниченные перспективы, две трети новых проектов предполагается построить в европейской части России (Ленинградской, Тульской областях и Краснодарском крае) [2].

Рост мирового спроса на метанол обусловлен ростом спроса на основные химические соединения, получаемые из метанола, и появлением новых направлений его использования. В связи с этим создание новых и увеличение мощностей существующих установок метанола является ключевым направлением в области математического моделирования данного процесса

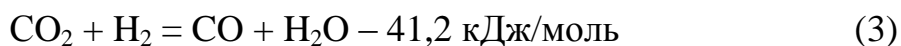
## 1 Литературный обзор

### 1.1 Физико-химические основы синтеза метанола

Основные реакции образования метанола – взаимодействие оксида и диоксида углерода с водородом :



Тепловой эффект реакции взаимодействия оксида углерода и водорода незначительно возрастает с повышением температуры и давления. Кроме этих реакций, при синтезе метанола протекает и эндотермическая обратимая реакция взаимодействия диоксида углерода и водорода [4].



Поскольку реакции (1) и (2) равновесны, синтез лучше проводить при повторной циркуляции газов после каждого прохождения через слой катализатора и удаления воды и метанола из циркулирующего газа. Объемная скорость циркуляции газа приводит к увеличению съема метанола на единицу объема катализатора. Однако, если кратность цикла больше 5 (отношение объема возвращенного газа к объему свежего синтетического газа), выход метанола незначительно увеличивается. Из-за большой кратности цикла разделение метанола и воды из циркулирующего газа значительно ухудшается, что увеличивает унос метанола с газом и возвращает его в реактор синтеза [5, 6].

Удаление метанола из циркулирующего газа по принципу смещения равновесия перемещает основную реакцию вправо, то есть в направлении образования метанола, поэтому, чем меньше неконденсированного метанола содержится в возвращаемом газе, тем выше производительность катализатора. По этой же причине верхний слой катализатора, в который поступает свежий циркулирующий газ и где концентрация метанола самая низкая, обеспечивает более высокий выход метанола, чем объем блока катализатора нижнего слоя. В процессе работы реактора активность верхнего

слоя катализатора постепенно снижается, а больший сьем метанола постепенно перемещается в расположенные ниже слои.

### **1.1.1 Влияние состава исходного газа на процесс синтеза метанола**

При соотношении  $H_2 : CO$  выше стехиометрического с ростом концентрации диоксида углерода в исходном газе (за счет изменения концентрации инертных компонентов при  $H_2 : CO = const$ ) равновесная концентрация метанола и воды повышается. При стехиометрическом соотношении  $H_2 : CO$  с увеличением концентрации  $CO_2$  равновесный выход метанола снижется.

Максимальная концентрация метанола соответствует стехиометрическому соотношению  $H_2 : CO$  в исходном газе. С увеличением данного соотношения степени превращения оксида и диоксида углерода возрастают, причем для последнего более интенсивно.

Концентрации  $CO_2$  и  $CH_3OH$  в равновесной смеси проходят через максимум. При снижении соотношения  $H_2 : CO$  степень превращения оксидов углерода в метанол уменьшается, а степень превращения водорода увеличивается.

При повышении содержания инертных компонентов в исходном газе равновесная концентрация метанола снижается. Это обусловлено тем, что с увеличением концентрации инертных компонентов в газовой смеси парциальные давления основных реагирующих компонентов становятся меньше. При давлении 4,9 МПа и температуре 260°C равновесная концентрация метанола снижается значительно интенсивнее равновесной концентрации воды: при увеличении концентрации инертных компонентов в 4 раза равновесные концентрации метанола и воды снижаются в 2,3 раза, а при увеличении содержания инертных компонентов в 10 раз – в 2,8 раза [7].

### 1.1.2 Влияние давления на процесс синтеза метанола

Увеличение давления процесса (по принципу смещения равновесия химических реакций) смещает равновесие основных реакций (1) и (2) вправо, т.е. в сторону образования метанола. Используемый катализатор характеризуется высокими показателями селективности и повышенной активностью, что обеспечивает хороший выход метанола при давлении 40 кгс / см<sup>2</sup>, но увеличение давления обеспечивает изменение выхода метанола. Максимальное давление процесса составляет 82 кгс/см<sup>2</sup>, так как дальнейшее его увеличение повлечет за собой разрушение катализатора [8].

Повышение давления способствует более глубокой переработке оксидов углерода, особенно СО, что следует из стехиометрии реакций (1) и (3): синтез метанола протекает с уменьшением объема, а восстановление СО<sub>2</sub> протекает без изменения объема. Из рисунка 3 видно, что с увеличением давления равновесный выход метанола увеличивается

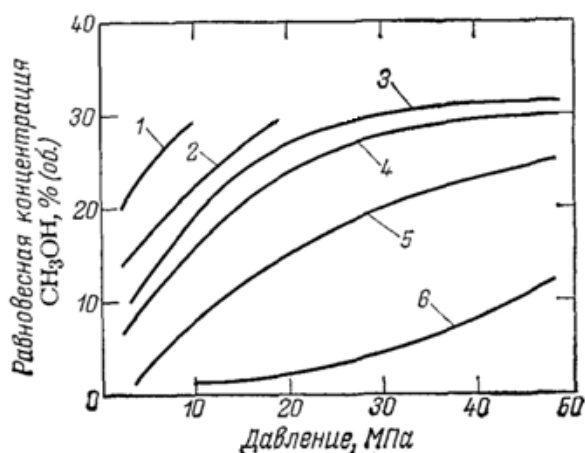


Рисунок 3 – Зависимость равновесной концентрации метанола от давления при различных температурах:

(1-6 – кривые концентрации метанола при температурах 200, 220, 240, 260, 300, 400 °C соответственно) [7]

Рисунок 3 иллюстрирует, что для низкотемпературного синтеза метанола (200 – 260 °C) эффективным диапазоном давлений является 4,9 – 19,6 МПа, при дальнейшем увеличении давления равновесная концентрация CH<sub>3</sub>OH изменяется незначительно. Концентрация Н<sub>2</sub>О также,

как и  $\text{CH}_3\text{OH}$  увеличивается с повышением давления.

### 1.1.3 Влияние температуры на процесс синтеза метанола

При давлениях 29,4 МПа и 9,8 МПа в условиях синтеза при низких температурах увеличение температуры процесса приводит к уменьшению равновесной концентрации метанола в 6 и 54 раз соответственно, а концентрация воды увеличивается в 2 и 5 раза (Таблица 2 и 3)

Таблица 2 – Равновесный состав газа при давлении 29,4 МПа и различных температурах [4]

Температура, °С	Содержание в равновесной смеси, % (об.)					
	$\text{CO}_2$	$\text{CO}$	$\text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_4+\text{N}_2$
240	8,88	2,91	10,15	0,68	29,62	47,76
260	8,52	4,45	12,86	0,73	27,15	46,29
280	8,08	6,32	16,11	0,82	24,17	44,50
300	7,59	8,42	19,76	0,91	20,82	42,50
400	5,16	18,45	37,00	1,43	4,97	32,99

Таблица 3 – Равновесный состав газа при давлении 9,8 МПа и различных температурах [4]

Температура, °С	Содержание в равновесной смеси, % (об.)					
	$\text{CO}_2$	$\text{CO}$	$\text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_4+\text{N}_2$
200	9,10	3,76	13,15	0,18	27,38	46,43
220	8,51	6,63	18,46	0,20	22,62	43,57
240	8,11	8,42	21,64	0,26	19,74	41,83
260	7,51	11,20	22,68	0,31	15,19	39,11
280	6,95	13,75	31,28	0,37	11,03	36,62
300	6,43	16,08	35,41	0,44	7,27	34,37
400	5,07	20,69	42,44	0,99	0,51	30,30

## 1.2 Технологические схемы низкотемпературного синтеза метанола

Снижение температуры процесса способствует повышению равновесных выходов метанола, увеличению селективности процесса и позволяет проводить его при пониженных давлениях. Именно поэтому широкое распространение получили технологические схемы синтеза метанола на низкотемпературных катализаторах при пониженном давлении. Процесс проводят в основном при 5 – 10 МПа на медьсодержащих катализаторах с циркуляцией газа турбоциркуляционными машинами.

Основная особенность заключается в том, что исходный газ для синтеза метанола на низкотемпературном медьсодержащем катализаторе должен быть тщательно очищен от каталитических ядов (серы, хлора). Природный газ содержит соединения серы 10 – 300 мг/м<sup>3</sup>, содержание которых в природном газе не должно превышать 0,5 мг / м<sup>3</sup>. Содержание серы в свежем газе (исходный+циркуляционный) не должно превышать 0,15 мг/м<sup>3</sup>[8]. В связи с этим схема представляет большой интерес, поскольку соединения серы в природном газе поглощаются ацетиленовыми растворителями. Схема получения метанола из синтез-газа (рисунок 4) компактна и эффективна. Производственные мощности определяются ресурсом природного газа и обычно достигают 100 – 110 млн тонн в год.

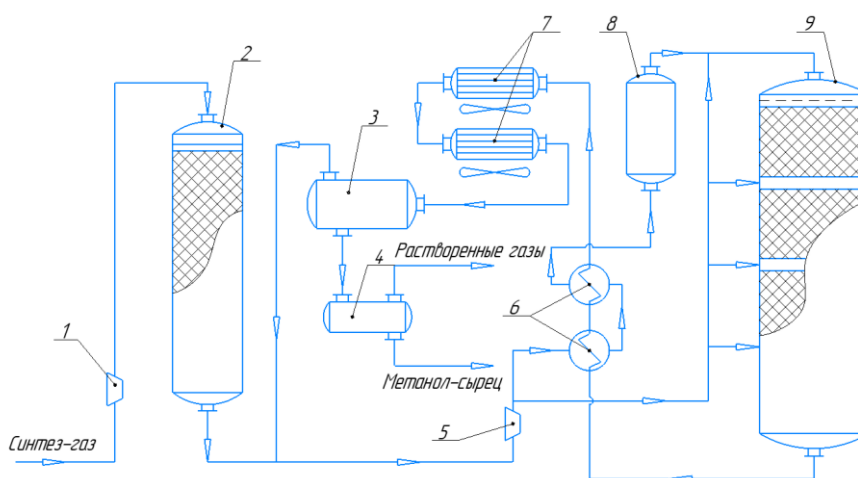


Рисунок 4 – Схема синтеза метанола под давлением 5 МПа:

- 1, 5 – компрессоры; 2 – фильтр; 3 – сепаратор; 4 – сборник; 6 – теплообменники;  
7 – воздушные холодильники; 8 – электроподогреватель; 9 – реактор [7].

Синтез-газ подается на турбокомпрессор 1, очищается от паров растворителя на угольном фильтре 2 и смешивается с циркуляционным газом. Для регулирования соотношения реагирующих компонентов в синтез-газ добавляется газ с высоким содержанием водорода (12 – 16% отн.), например продувочный газ из производства метанола под высоким давлением. Циркуляция газа обеспечивается центробежным компрессором 5. Циркуляционный газ, проходя теплообменник 6 и электроподогреватель 8, поступает в шахтный реактор синтеза 9. Понижение температуры процесса осуществляется подачей в слой катализатора байпасного потока газа, который распределяется с помощью специально сконструированных камер смешения.

Температура газа на входе в реактор 205 – 225°C, максимальная температура в слое катализатора 290°C. Выходящий из реактора циркуляционный газ отдает тепло газу, поступающему в реактор в рекуперационных теплообменниках 6 и направляется в воздушные холодильники-конденсаторы 7. Сконденсировавшийся метанол, вода и другие побочные продукты отделяются в сепараторе 3. Метанол-сырец из сборника 4 направляется на ректификацию. Циркуляционный газ из сепаратора возвращается на всасывающую линию циркуляционного компрессора 5. Недостатком схемы является применение турбокомпрессоров с электроприводами, что приводит к расходованию электроэнергии до 800 – 900 кВт-ч/т [9].

На рисунке 5 приведена схема синтеза метанола с агрегатом мощностью 300 – 400 тыс. т в год под давлением 5 – 9 МПа из газа, полученного конверсией метана в трубчатых печах.

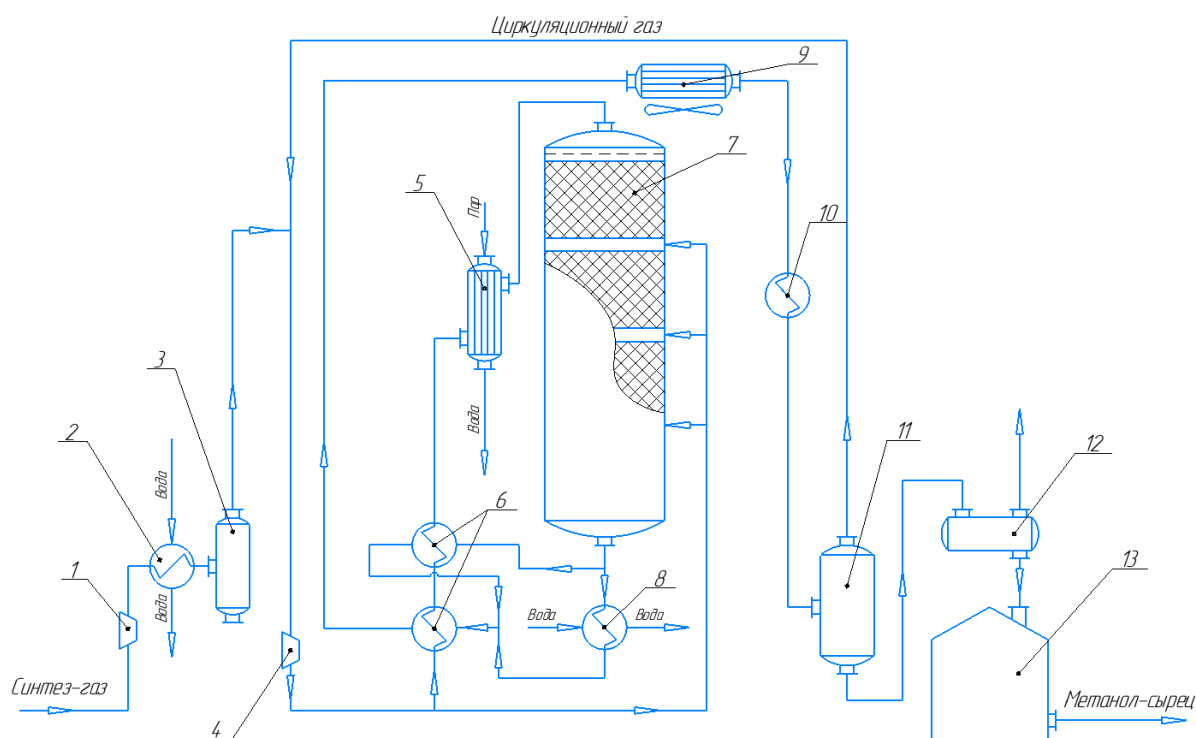


Рисунок 5 – Схема синтеза метанола под давлением 9 МПа:

1, 4 – компрессоры; 2, 10 – холодильники; 3, 11 – сепараторы; 5 – подогреватель; 6 – теплообменники; 7 – реактор; 8 – подогреватель конденсата; 9 – воздушный холодильник, 12 – сборник, 13 – хранилище метанола-сырца. [7]

Для привода дожимающего и циркуляционного компрессоров используется перегретый пар, полученный непосредственно в агрегате. Исходный газ давлением 1,2 – 2,2 МПа компрессором сжимается до давления 5,0 – 9,0 МПа. Давление до и после компрессора обусловлено схемой подготовки газа и давлением в цикле синтеза метанола. Различие схем синтеза метанола под давлением 5 и 9 МПа состоит в использовании катализатора: при более высоком давлении применяется несколько менее активный, но более термостойкий катализатор [10].

Смесь исходного и циркуляционного газов подогревается до температуры начала реакции в рекуперационном теплообменнике 6 и поступает в паровой подогреватель 5. Последний используется при разогреве реактора и при нарушениях технологического режима. Нагретый до 205 – 225 °С циркуляционный газ направляется в шахтный реактор синтеза 7, в котором на медьсодержащем катализаторе протекает процесс образования



метанола. Поддержание температуры по слоям катализатора в реакторе осуществляется вводом холодного газа [11].

Используемые в настоящее время технологические схемы принципиально не отличаются от схемы, изображенной на рисунке 5.

### **1.3 Математическое моделирование синтеза метанола. Примеры математических моделей.**

Современный подход к разработкам в области химических технологий требует использования компьютерного моделирования технологических процессов и оборудования. При разработках новых технологий, реконструкции или модернизации существующего производства, анализе работы технологических схем необходимо применение математических моделей и компьютерного анализа.

Математическая модель разрабатываемой схемы отражает сущность физико-химических процессов, конструктивные характеристики оборудования, а также технологические связи между элементами схемы. В общем виде такая модель представляет собой систему нелинейных уравнений материальных, тепловых балансов и уравнений функциональных связей. Построение и решение такой системы уравнений невозможно без использования компьютерных моделирующих программ.

Существует множество моделей, которые описывают процесс низкотемпературного синтеза метанола на цинк-медь-алюминиевых катализаторах.

#### **1.3.1 Математическая модель процесса синтеза метанола авторов К.М. V. Bussche и G.F. Froment**

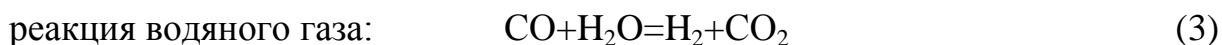
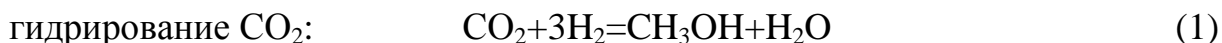
Условия моделирования [12]:

- Катализатор: Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- Давление: 1,5 – 5,1 МПа;
- Температура: 453 – 553 К;

- Сырьё: CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (соотношение CO/CO<sub>2</sub> – 0 – 4,1).

В работе авторы, основываясь на результатах ученых Г.С. Чинчина и А.Я. Розовского, предположили, что углерод для метанола берется в основном из CO<sub>2</sub>.

Для данной модели используются следующие реакции:



В работе синтез метанола происходит за счет адсорбированных молекул водорода и диоксида углерода, между которыми происходит ряд реакций, представленных на рисунке 6. Все стадии протекают на медной фазе, как H<sub>2</sub>, так и CO<sub>2</sub> адсорбируются диссоциативно на поверхности меди. Окислительной адсорбции CO<sub>2</sub> на металлической меди способствуют следы поверхностного кислорода или щелочи.

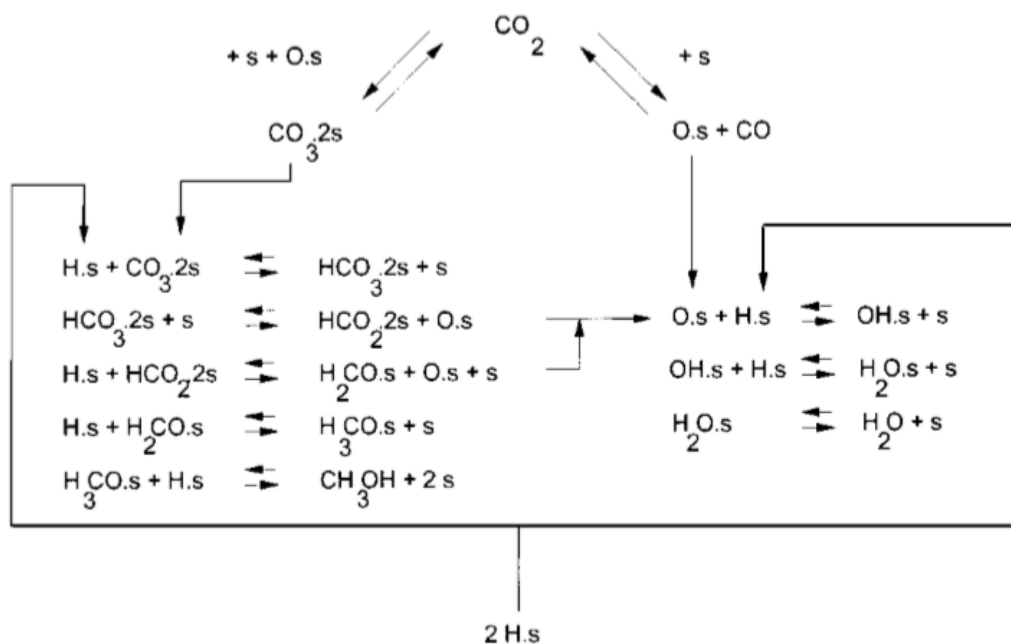
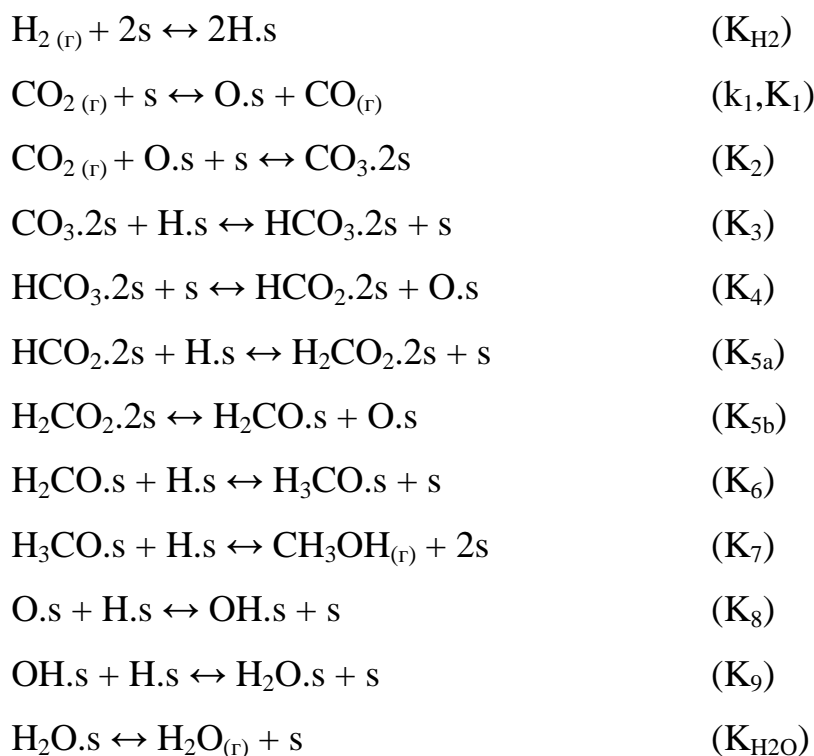


Рисунок 6 – Механизм синтеза метанола

На окисленной поверхности меди карбонатные структуры образуются при дальнейшей адсорбции CO<sub>2</sub>. Эти карбонаты быстро гидрируются, сначала в бикарбонатные структуры, а затем в формиат меди, формальдегид, метоксигруппы и, наконец, метанол. На двух стадиях гидрирования CO<sub>2</sub> в

метанол поверхностный кислород выделяется из молекулы. Этот вид также гидрируется доступными атомами водорода, образуя гидроксильные группы, а потом и воду.

Весь механизм можно представить следующими элементарными стадиями:



где,  $s$  – активный центр катализатора,  $\text{K}_i$  и  $k_i$  – константы равновесия и скорости соответственно.

Вывод соответствующего набора кинетических уравнений проводится в предположении псевдостабильного состояния концентрации различных поверхностных интермедиатов. Концентрация свободных активных центров,  $C_s$ , может быть получена из равновесия по общему количеству активных центров,  $C_t$ , из которых была удалена концентрация поверхностных промежуточных соединений. Баланс для  $C_t$  имеет вид:

$$1 = \frac{C_s}{C_t} + \frac{C_{\text{O}\cdot s}}{C_t} + \frac{C_{\text{H}_2\text{O}\cdot s}}{C_t} + \frac{C_{\text{HCO}_2\cdot 2s}}{C_t} + \frac{C_{\text{CO}_3\cdot 2s}}{C_t} + \frac{C_{\text{H}\cdot s}}{C_t} \quad (4)$$

Следует отметить, что в своей модели авторы [12] не учитывали концентрации адсорбированных частиц бикарбоната, формальдегида, метанола и гидроксила, поскольку их концентрация незначительна в

условиях реакции.

В итоге в работе [12] были получены следующие выражения для скорости синтеза метанола и реакции обратного сдвига водяного газа.

$$r_{MeOH} = \frac{k'_{5a} K'_2 K_3 K_4 K_{H_2} p_{CO_2} p_{H_2} [1 - (1/K^*) (p_{H_2O} p_{CH_3OH} / p_{H_2}^3 p_{CO_2})]}{(1 + (K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2}) (p_{H_2O} / p_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O}})} \quad (5)$$

$$r_{RWGS} = \frac{k'_1 p_{CO_2} [1 - K_3^* (\frac{p_{H_2O} p_{CO}}{p_{CO_2} p_{H_2}})]}{1 + \frac{K_{H_2O}}{K_8 K_9 K_{H_2}} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O}}} \quad (6)$$

$$k'_1 = k_1 \cdot C_t$$

Значения  $K^*_1$  и  $K^*_3$  были взяты из другой модели автора [14].

$$\log_{10} K^*_1 = \frac{3066}{T} - 10,592 \quad (7)$$

$$\log_{10} 1/K^*_3 = \frac{-2073}{T} + 2,029 \quad (8)$$

где,  $K^*_1$  и  $K^*_3$  – константы равновесия.

Кинетические константы для модели рассчитываются по уравнению Аррениуса (7). Также кинетические константы представлены в другой работе [13], где также используется модель авторов [12].

$$K(i) = A(i) \exp\left(\frac{B(i)}{RT}\right) \quad (9)$$

Где коэффициенты  $B(i)$  и  $A(i)$  приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Значения кинетических параметров

Кинетические параметры	Коэффициенты	Численные значения коэффициентов
$\sqrt{K_{H_2}}$	A	0,499
	B	17197
$K_{H_2O}$	A	$6,62 \cdot 10^{-11}$
	B	124119
$\frac{K_{H_2O}}{K_8 K_9 K_{H_2}}$	A	3453,38
	B	–
$K'_{5a} K'_2 K_3 K_4 K_{H_2}$	A	1,07
	B	36696
$K'_1$	A	$1,22 \cdot 10^{-10}$
	B	–94765

В своей работе авторы проверяют коэффициенты  $B(i)$  и  $A(i)$  и модель

на лабораторном реакторе, параметры которого приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Параметры процесса

Катализатор	
Плотность (кг/м <sup>3</sup> <sub>T</sub> )	1775
Пористость (м <sup>3</sup> <sub>п</sub> /м <sup>3</sup> <sub>T</sub> )	0,5
Масса (г)	34,8
Диаметр гранул (м <sup>3</sup> <sub>T</sub> )	0,0005
Условия	
Температура (К)	493,2
Давление (кПа)	5000
Массовый расход (кг/с)	2,8·10 <sup>-5</sup>
Сырье	
СО (мольные %)	4,00
H <sub>2</sub> O (мольные %)	0,00
СН <sub>3</sub> ОН (мольные %)	0,00
H <sub>2</sub> (мольные %)	82,00
СО <sub>2</sub> (мольные %)	3,00
Инертные газы (мольные %)	11,00

Таким образом, в работе была разработана кинетическая модель для синтеза метанола и реакции сдвига водяного газа. Авторы работы подчеркивают, что в отличие от других кинетических моделей, доступных в литературе, текущая модель эффективно учитывает общую реакцию с помощью общего поверхностного кислородного интермедиата. Кроме того, в кинетических расчетах описывается влияние температуры на входе, давления и состава сырья.

### 1.3.2 Математическая модель процесса синтеза метанола автора Н.W. Lim

Условия моделирования [14]:

- Катализатор: CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> (61,5/31,5/3,3/3,7 %масс.);
- Давление: 5 МПа;
- Температура: 523 К;
- Сырьё: СО/СО<sub>2</sub>/Н<sub>2</sub>: (соотношение Н<sub>2</sub>/СО = 2);
- Расход синтез газа: 4000 мл/Г<sub>кат</sub>·ч;

- Масса катализатора: 1 г;

В данной модели авторы использовали катализатор CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, который был синтезирован методом соосаждения с использованием водного раствора, содержащего ацетат меди, ацетат цинка, нитрат алюминия и нитрат оксида циркония в необходимых количествах с массовым соотношением CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> (61,5/31,5/3,3/3,7).

Авторы сравнивали каталитическую активность на хорошо известном катализаторе синтеза метанола Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с составом 61,5/31,5/7,0 % масс. и, наконец, выбрали катализатор Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> т.к. он был более активен и стабилен по мнению авторов.

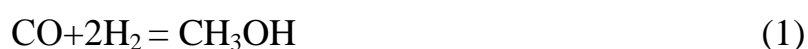
Для того, чтобы удостовериться в выборе катализатора авторы провели эксперимент на изотермическом трубчатом реакторе с использованием двух катализаторов Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> и Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таблица 6 – Результаты эксперимента для выбора катализатора [14]

Катализатор	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Средний размер пор, нм.	Размер частицы CuO, нм.	Размер частицы Cu, нм.	Конверсия CO, [мол.%]	Селективность, [мол.%] (CH <sub>3</sub> OH/ДМЕ /Побоч. прод.)
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	106,9	27,9	11,6	11,7	26,8	93,5/2,7/3,8
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	121,9	16,1	10,4	9,8	35,8	94,1/1,9/4,0

По данным таблицы 6 видно, что конверсия и селективность метанола на катализаторе Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> выше, чем на катализаторе Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Поэтому катализатор Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> был окончательно выбран для проведения дальнейшей кинетики реакций и моделирования модели.

В своей модели авторы работы помимо трех основных реакций синтеза метанола (1),(2),(3) также использовали реакцию образования диметилового эфира (10):





Реакция образования диметилового эфира включена в модель, потому что экспериментальные результаты для конверсии  $\text{CO}_2$  показывают отрицательные значения при некоторых условиях. В случае, когда реакция образования диметилового эфира исключена,  $\text{CO}_2$  генерируется реакцией (3), скорость которой зависит от количества  $\text{H}_2\text{O}$ , полученного реакцией (2). В результате количество генерируемого  $\text{CO}_2$  не может быть больше количества, потребляемого в реакции 2, что соответствует неотрицательным значениям конверсии. Следовательно, дополнительная реакция для производства воды необходима для объяснения экспериментального наблюдения.

Для определения скоростей реакций авторы работы представили реакции (1), (2), (3) и (10), как элементарные стадии (таблица 7), где используются активные центры  $s_1, s_2, s_3$ , причем  $s_1$  и  $s_3$  это разные активные центры для адсорбции  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . соответственно. Символ « $s_1$ » обозначает  $\text{Cu}^{1+}$ , а  $\text{Cu}^0$  обозначается символом « $s_3$ ». А символ « $s_2$ » обозначает адсорбцию водорода и воды на активных центрах  $\text{Zn}$ .

Таблица 7 – Элементарные стадии синтеза метанола

Поверхностные реакции	Элементарные стадии
Адсорбция	$\begin{aligned} \text{H}_2 + 2s_2 &\leftrightarrow 2\text{H}\cdot s_2 \\ \text{CO} + s_1 &\leftrightarrow \text{CO}\cdot s_1 \\ \text{CO}_2 + s_3 &\leftrightarrow \text{CO}_2\cdot s_3 \\ \text{H}_2\text{O} + s_2 &\leftrightarrow \text{H}_2\text{O}\cdot s_2 \end{aligned}$
Реакция гидрирования $\text{CO}$	$\begin{aligned} \text{CO}\cdot s_1 + \text{H}\cdot s_2 &\leftrightarrow \text{HCO}\cdot s_1 + s_2 \\ \text{HCO}\cdot s_1 + \text{H}\cdot s_2 &\leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}\cdot s_1 + s_2 \\ \text{H}_2\text{CO}\cdot s_1 + \text{H}\cdot s_2 &\leftrightarrow \text{H}_3\text{CO}\cdot s_1 + s_2 \\ \text{H}_3\text{CO}\cdot s_1 + \text{H}\cdot s_2 &\leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + s_1 + s_2 \end{aligned}$
Реакция конверсии водяного газа	$\begin{aligned} \text{CO}_2\cdot s_3 + \text{H}\cdot s_2 &\leftrightarrow \text{HCO}_2\cdot s_3 + s_2 \\ \text{HCO}_2\cdot s_3 + \text{H}\cdot s_2 &\leftrightarrow \text{CO}\cdot s_3 + \text{H}_2\text{O}\cdot s_2 \end{aligned}$
Реакция гидрирования $\text{CO}_2$	$\begin{aligned} \text{CO}_2\cdot s_3 + \text{H}\cdot s_2 &\leftrightarrow \text{HCO}_2\cdot s_3 + s_2 \\ \text{HCO}_2\cdot s_3 + \text{H}\cdot s_2 &\leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_2\cdot s_3 + s_2 \\ \text{H}_2\text{CO}_2\cdot s_3 + \text{H}\cdot s_2 &\leftrightarrow \text{H}_3\text{CO}_2\cdot s_3 + s_2 \\ \text{H}_3\text{CO}_2\cdot s_3 + \text{H}\cdot s_2 &\leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}\cdot s_3 + \text{H}_2\text{O}\cdot s_2 \\ \text{H}_2\text{CO}\cdot s_3 + \text{H}\cdot s_2 &\leftrightarrow \text{H}_3\text{CO}\cdot s_3 + s_2 \\ \text{H}_3\text{CO}\cdot s_3 + \text{H}\cdot s_2 &\leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + s_1 + s_2 \end{aligned}$

Опираясь на представления кинетических моделей Ленгмюра-Хиншелвуда для определения скоростей реакций, авторы предполагают, что элементарные стадии адсорбции протекают с быстрым установлением равновесия. Также предполагают, что скорость реакции определяется каждой элементарной стадией гидрирования CO, гидрирования CO<sub>2</sub> и конверсии водяного газа (таблица 7). Скорость реакции образования ДМЭ авторы приводят из литературы.

Таблица 8 – Выражения скоростей реакций для элементарных стадий процесса синтеза метанола

Гидрирование CO	A1	$r_A = \frac{k_A K_{CO} K_{H_2}^{0.5} (P_{CO} P_{H_2}^2 - P_{CH_3OH} / K_{PA}) / P_{H_2}^{1.5}}{(1 + K_{CO} P_{CO})(1 + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O})}$
	A2	$r_A = \frac{k_A K_{CO} K_{H_2} K_{CH,CO} (P_{CO} P_{H_2}^2 - P_{CH_3OH} / K_{PA}) / P_{H_2}}{(1 + K_{CO} P_{CO})(1 + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O})}$
	A3	$r_A = \frac{k_A K_{CO} K_{H_2}^{1.5} K_{CH,CO} (P_{CO} P_{H_2}^2 - P_{CH_3OH} / K_{PA}) / P_{H_2}^{0.5}}{(1 + K_{CO} P_{CO})(1 + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O})}$
	A4	$r_A = \frac{k_A K_{CO} K_{H_2}^2 K_{CH,CO} (P_{CO} P_{H_2}^2 - P_{CH_3OH} / K_{PA})}{(1 + K_{CO} P_{CO})(1 + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O})}$
Конверсия водяного газа	B1	$r_B = \frac{k_B K_{CO_2} K_{H_2}^{0.5} (P_{CO_2} P_{H_2} - P_{CO} P_{H_2O} / K_{PB}) P_{H_2}^{0.5}}{(1 + K_{CO} P_{CO})(1 + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O})(1 + K_{CO_2} P_{CO_2})}$
	B2	$r_B = \frac{k_B K_{CO_2} K_{H_2} K_{CH,WGS} (P_{CO_2} P_{H_2} - P_{CO} P_{H_2O} / K_{PB})}{(1 + K_{CO} P_{CO})(1 + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O})(1 + K_{CO_2} P_{CO_2})}$
Гидрирование CO <sub>2</sub>	C1	$r_C = \frac{k_C K_{CO_2} K_{H_2}^{0.5} (P_{CO_2} P_{H_2}^3 - P_{CH_3OH} P_{H_2O} / K_{PC}) / P_{H_2}^{2.5}}{(1 + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O})(1 + K_{CO_2} P_{CO_2})}$
	C2	$r_C = \frac{k_C K_{CO_2} K_{H_2} K_{CH,CO_2} (P_{CO_2} P_{H_2}^3 - P_{CH_3OH} P_{H_2O} / K_{PC}) / P_{H_2}^2}{(1 + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O})(1 + K_{CO_2} P_{CO_2})}$
	C3	$r_C = \frac{k_C K_{CO_2} K_{H_2}^{1.5} K_{CH,CO_2} (P_{CO_2} P_{H_2}^3 - P_{CH_3OH} P_{H_2O} / K_{PC}) / P_{H_2}^{1.5}}{(1 + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O})(1 + K_{CO_2} P_{CO_2})}$
	C4	$r_C = \frac{k_C K_{CO_2} K_{H_2}^2 K_{CH,CO_2} (P_{CO_2} P_{H_2}^3 - P_{CH_3OH} P_{H_2O} / K_{PC}) / P_{H_2}}{(1 + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O})(1 + K_{CO_2} P_{CO_2})}$



Продолжение таблицы 8

Гидрирование CO <sub>2</sub>	C5	$r_C = \frac{k_C K_{CO_2} K_{H_2}^{2.5} K_{CH_3OH} (P_{CO_2} P_{H_2}^3 - P_{CH_3OH} P_{H_2O} / K_{PC}) / P_{H_2}^{0.5}}{(1 + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O})(1 + K_{CO_2} P_{CO_2})}$
	C6	$r_C = \frac{k_C K_{CO_2} K_{H_2}^3 K_{CH_3OH} (P_{CO_2} P_{H_2}^3 - P_{CH_3OH} P_{H_2O} / K_{PC})}{(1 + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O})(1 + K_{CO_2} P_{CO_2})}$
Образование ДМЭ	ДМЭ	$r_{DMЭ} = \frac{k_{DMЭ} K_{CH_3OH}^2 (C_{CH_3OH}^2 - ((C_{H_2O} C_{DMЭ}) / K_{p,DMЭ}))}{(1 + 2\sqrt{K_{CH_3OH} C_{CH_3OH}} + K_{H_2O} C_{H_2O})^4}$

Включая в модель по одной скорости элементарной стадии от каждой реакции получаем 48 комбинаций скоростей реакции (таблица 8), которые можно использовать как модель.

Для того чтобы подобрать модель, которая наилучшим образом будет описывать процесс синтеза метанола, авторы работы [14] провели эксперимент. В котором главной задачей было найти модель с наименьшими погрешностями и стандартными отклонениями по конверсии CO и CO<sub>2</sub>.

Таким образом, среди 48 комбинаций была выбрана всего 1 модель (модель A4B2C1), которая лучшим образом описывает процесс синтеза метанола (таблица 9).

Таблица 9 – Модель A4B2C1 для синтеза метанола

A4	$r_A = \frac{k_A K_{CO} K_{H_2}^2 K_{CH_3OH} (P_{CO} P_{H_2}^2 - P_{CH_3OH} / K_{PA})}{(1 + K_{CO} P_{CO})(1 + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O})}$
B2	$r_B = \frac{k_B K_{CO_2} K_{H_2} K_{CH_3OH} (P_{CO_2} P_{H_2} - P_{CO} P_{H_2O} / K_{PB})}{(1 + K_{CO} P_{CO})(1 + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O})(1 + K_{CO_2} P_{CO_2})}$
C1	$r_C = \frac{k_C K_{CO_2} K_{H_2}^{0.5} (P_{CO_2} P_{H_2}^3 - P_{CH_3OH} P_{H_2O} / K_{PC}) / P_{H_2}^{2.5}}{(1 + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O})(1 + K_{CO_2} P_{CO_2})}$
ДМЭ	$r_{DMЭ} = \frac{k_{DMЭ} K_{CH_3OH}^2 (C_{CH_3OH}^2 - ((C_{H_2O} C_{DMЭ}) / K_{p,DMЭ}))}{(1 + 2\sqrt{K_{CH_3OH} C_{CH_3OH}} + K_{H_2O} C_{H_2O})^4}$

Значения кинетических констант для данной модели авторы работы представляют следующим образом:

$$k_A = 1,16 \cdot 10^{-9} \exp\left[-\frac{7,01 \cdot 10^3}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{523}\right)\right]$$

$$\ln K_{PA} = \frac{9,8438 \cdot 10^4}{RT} - 29,07$$

$$k_B = 2,82 \cdot 10^{-5} \exp\left[-\frac{2,70 \cdot 10^2}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{523}\right)\right]$$

$$\ln K_{PB} = \frac{-4,3939 \cdot 10^4}{RT} + 5,639$$

$$k_C = 1,15 \cdot 10^{-6} \exp\left[-\frac{1,19 \cdot 10^2}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{523}\right)\right]$$

$$K_{PC} = K_{PA} \cdot K_{PB}$$

$$k_{DMЭ} = 2,51 \cdot 10^{11} \exp\left[-\frac{6,45 \cdot 10^5}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{523}\right)\right]$$

$$K_{DMЭ} = 0,106 \exp\left(\frac{2,1858 \cdot 10^4}{RT}\right)$$

$$K_{CO} = 4,96 \cdot 10^{-8} \exp\left[\frac{9,93 \cdot 10^3}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{523}\right)\right]$$

$$K_{CH_3OH} = 1,41 \cdot 10^{-3} \exp\left[\frac{6,05 \cdot 10^3}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{523}\right)\right]$$

В работе данная модель показала хорошее сходство конверсии CO и CO<sub>2</sub> с экспериментальными данными.

### 1.3.3 Математическая модель процесса синтеза метанола автора G. H. Graaf

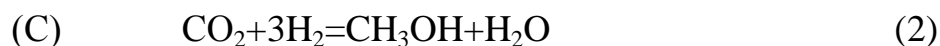
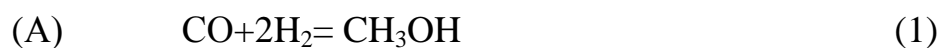
Условия моделирования модели синтеза метанола [15]:

- Катализатор: Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- Давление: 1,5 – 5 МПа;
- Температура: 453 – 518 К;
- Сырьё: В качестве сырья в модели использовались различные соотношения CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> (таблица 10).

Таблица 10 – Сырьё для моделирования модели [15]

№	Состав сырья			P, МПа	T, К	$\phi_v \cdot 10^3 / W, \frac{M^3}{c \cdot K^2}$
	$y_{CO}$	$y_{CO_2}$	$y_{H_2}$			
1	0,065	0,261	0,674	1,5; 3;5.	483,5; 499,3; 516,7.	1-6
2	0,053	0,047	0,900			
3	0,220	0,155	0,625			
4	0,120	0,021	0,859			
5	0,179	0,067	0,754		483,5	0,3-7
6	0	0,115	0,885			
7	0,092	0,105	0,803			

В своей работе авторы выделяют 3 основные реакции для выражения кинетических скоростей:



Так как нет четкого обоснования из чего преимущественно образуется метанол (из CO или CO<sub>2</sub>) авторы предположили, что процесс получения метанола должен включать обе реакции (1) и (2). На поверхности катализатора Cu-Zn-Al протекает реакция (3), поэтому она должна быть смоделирована тоже.

По механизму Ленгмюра – Хиншелвуда предполагается, что на s<sub>1</sub> адсорбируются CO и CO<sub>2</sub>, в то время как на s<sub>2</sub> H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Адсорбция метанола является незначительной. На основании данного механизма были записаны элементарные стадии реакций А-С (таблица 11).

Таблица 11 – Элементарные стадии синтеза метанола [15]

Поверхностные реакции	Номер элементарной стадии	Элементарные стадии
Реакция гидрирования CO (А)	A1 A2 A3 A4	$COs_1 + Hs_2 \leftrightarrow HCOs_1 + s_2$ $HCOs_1 + Hs_2 \leftrightarrow H_2COs_1 + s_2$ $H_2COs_1 + s_2 \leftrightarrow H_3COs_1 + s_2$ $H_3COs_1 + s_2 \leftrightarrow CH_3OH + s_1 + s_2$
Реакция конверсии водяного газа (В)	B1 B2	$CO_2s_1 + Hs_2 \leftrightarrow HCO_2s_1 + s_2$ $HCO_2s_1 + Hs_2 \leftrightarrow COs_1 + H_2Os_2$
Реакция гидрирования CO <sub>2</sub> (С)	C1 C2 C3 C4 C5 C6	$CO_2s_1 + Hs_2 \leftrightarrow HCO_2s_1 + s_2$ $HCO_2s_1 + Hs_2 \leftrightarrow H_2CO_2s_1 + s_2$ $H_2CO_2s_1 + Hs_2 \leftrightarrow H_3CO_2s_1 + s_2$ $H_3CO_2s_1 + Hs_2 \leftrightarrow H_2COs_1 + H_2Os_2$ $H_2COs_1 + Hs_2 \leftrightarrow H_3COs_1 + s_2$ $H_3COs_1 + Hs_2 \leftrightarrow CH_3OH + s_1 + s_2$

Кинетические выражения скорости могут быть получены для каждой общей реакции А-С и предполагая, что все остальные элементарные реакции находятся в равновесии, скорости реакций записываются следующим образом:

$$r'_{CH_3OH, A3} = \frac{k'_{ps, A3} K_{CO} [f_{CO} f_{H_2}^{1,5} - f_{CH_3OH} / (f_{H_2}^{0,5} K_{p_1}^0)]}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2}) [f_{H_2}^{0,5} + (K_{H_2O} / k_{H_2}^{0,5}) f_{H_2O}}$$

$$r'_{H_2O, B2} = \frac{k'_{ps, B2} K_{CO_2} (f_{CO} f_{H_2} - f_{H_2O} f_{CO} K_{p_2}^0)}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2}) [f_{H_2}^{0,5} + (K_{H_2O} / k_{H_2}^{0,5}) f_{H_2O}}$$

$$r'_{CH_3OH, C3} = \frac{k'_{ps, C3} K_{CO_2} [f_{CO} f_{H_2}^{1,5} - f_{CH_3OH} / (f_{H_2}^{1,5} K_{p_3}^0)]}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2}) [f_{H_2}^{0,5} + (K_{H_2O} / k_{H_2}^{0,5}) f_{H_2O}}$$

Так как все элементарные реакции включают  $s_1$  и  $s_2$ , знаменатели всех результирующих выражений скорости идентичны, следовательно, изменяется только числитель.

На основе приведенных выше схем элементарных реакции и предполагая, что стадии адсорбции или десорбции не влияют на скорость, можно составить 48 комбинаций выражения скорости. Различие между этими скоростями заключается в различном выражении движущей силы для каждой элементарной стадии (таблица 12).

Таблица 12 – Выражения движущей силы для каждой элементарной стадии [15]

Элементарные стадии реакций (2), (1), (3)	Выражения движущей силы
A1	$f_{CO} f_{H_2}^{0,5} - f_{CH_3OH} / (f_{H_2}^{1,5} K_{p_1}^0)$
A2	$f_{CO} f_{H_2} - f_{CH_3OH} / (f_{H_2} K_{p_1}^0)$
A3	$f_{CO} f_{H_2}^{1,5} - f_{CH_3OH} / (f_{H_2}^{0,5} K_{p_1}^0)$
A4	$f_{CO} f_{H_2}^2 - f_{CH_3OH} / K_{p_1}^0$
B1	$f_{CO_2} f_{H_2}^{0,5} - f_{CO} f_{H_2O} / (f_{H_2}^{0,5} K_{p_2}^0)$
B2	$f_{CO_2} f_{H_2} - f_{CO} f_{H_2O} / K_{p_2}^0$
C1	$f_{CO} f_{H_2}^{0,5} - f_{CH_3OH} f_{H_2O} / (f_{H_2}^{2,5} K_{p_3}^0)$
C2	$f_{CO} f_{H_2} - f_{CH_3OH} f_{H_2O} / (f_{H_2}^2 K_{p_3}^0)$
C3	$f_{CO} f_{H_2}^{1,5} - f_{CH_3OH} f_{H_2O} / (f_{H_2}^{1,5} K_{p_3}^0)$

Продолжение таблицы 12

C4	$f_{CO}f_{H_2}^2 - f_{CH_3OH}f_{H_2O} / (f_{H_2}K_{P_3}^0)$
C5	$f_{CO}f_{H_2}^{2,5} / f_{H_2O} - f_{CH_3OH} / (f_{H_2}^{0,5}K_{P_3}^0)$
C6	$f_{CO}f_{H_2}^3 / f_{H_2O} - f_{CH_3OH} / K_{P_3}^0$

Для оценки параметров был разработан алгоритм прямого поиска, в котором параметры скорректированы в сторону оптимальных значений.

После того, как был найден набор оптимальных констант для данной модели, были рассчитаны отклонения этой модели для скоростей образования метанола и воды:

После чего дисперсии всех моделей были проверены критерием Бартлетта.

В конечном итоге из 48 кинетических моделей только 3 подошли для описания процесса синтеза метанола.

Для выбора правильной кинетической модели нужно соблюдать равенство активности катализатора как для метанола, так и для воды. На основании результатов, приведенных в таблице 14, в сочетании с результатами, приведенными в таблице 13, мы приходим к выводу, что наилучшей кинетической моделью является АЗВ2С3.

Таблица 13 – Испытание моделей на  $\chi^2$  тест [15]

Кинетическая модель	$(r_{CH_3OH})'$ , %	$(r_{H_2O})'$ , %
АЗВ1С2	7,9	28,7
АЗВ1С3	6,4	26,8
АЗВ2С3	6,4	24,2

Таблица 14 – Относительная каталитическая активность по отношению к метанолу и воде [15]

Кинетическая модель	Активность кат. для метанола	Активность кат. для воды
АЗВ1С2	1,45±0,27	1,75±0,30
АЗВ1С3	1,34±0,05	1,38±0,07
АЗВ2С3	1,36±0,04	1,35±0,05

Модель АЗВ2С3 наиболее точно подходит для описания процесса синтеза, что подтверждает оценка по критерию Бартлетта и по относительной активности катализатора по отношению к метанолу и воде.

$$r'_{CH_3OH,A3} = \frac{k'_{ps,A3} K_{CO} [f_{CO} f_{H_2}^{1,5} - f_{CH_3OH} / (f_{H_2}^{0,5} K_{p1}^0)]}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2}) [f_{H_2}^{0,5} + (K_{H_2O} / k_{H_2}^{0,5}) f_{H_2O}}$$

$$r'_{H_2O,B2} = \frac{k'_{ps,B2} K_{CO_2} (f_{CO} f_{H_2} - f_{H_2O} f_{CO} K_{p2}^0)}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2}) [f_{H_2}^{0,5} + (K_{H_2O} / k_{H_2}^{0,5}) f_{H_2O}}$$

$$r'_{CH_3OH,C3} = \frac{k'_{ps,C3} K_{CO_2} [f_{CO} f_{H_2}^{1,5} - f_{CH_3OH} / (f_{H_2}^{1,5} K_{p3}^0)]}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2}) [f_{H_2}^{0,5} + (K_{H_2O} / k_{H_2}^{0,5}) f_{H_2O}}$$

В ходе исследования автора были получены следующие значения констант:

$$k'_{ps,A3} = (2,69 \pm 0,14) \cdot 10^7 \cdot \exp\left(\frac{-109,900 \pm 200}{RT}\right)$$

$$k'_{ps,B2} = (7,31 \pm 4,90) \cdot 10^8 \cdot \exp\left(\frac{-123,400 \pm 1600}{RT}\right)$$

$$k'_{ps,C3} = (4,36 \pm 0,25) \cdot 10^2 \cdot \exp\left(\frac{-65,200 \pm 200}{RT}\right)$$

$$K_{CO} = (7,99 \pm 1,28) \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(\frac{58,100 \pm 600}{RT}\right)$$

$$K_{CO_2} = (1,02 \pm 0,16) \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(\frac{67,400 \pm 600}{RT}\right)$$

$$K_{H_2O} / k_{H_2}^{0,5} = (4,13 \pm 1,51) \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(\frac{-104,500 \pm 1100}{RT}\right)$$

### 1.3.4 Математическая модель процесса синтеза метанола автора А.Я. Розовского

Условия моделирования модели синтеза метанола [16]:

- Катализатор: CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (СНМ-1, ICI-51-2);
- Давление: 5-10 МПа;
- Температура: 513 К;
- Сырьё: CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>: (соотношение H<sub>2</sub>/CO = от 2,95 до 14).

Розовский, в своей работе приводит две схемы образования метанола.

По схеме А метанол образуется преимущественно из СО, а по схеме Б – из СО<sub>2</sub>

Схема А:



Схема Б:

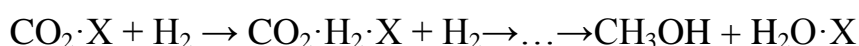


Чтобы ответить на этот вопрос Розовский в своей работе [16] проводит 2 эксперимента.

В первом эксперименте результаты показали, что скорость синтеза метанола растет при увеличении времени контакта (от 1 млн ч<sup>-1</sup>) при составе исходной смеси без содержания СО. Это говорит о том, что данный результат полностью соответствует схеме Б, т.к. в данной схеме метанол образуется из СО<sub>2</sub> при малом времени контакта.

Во втором эксперименте Розовский использует метод меченых атомов изотопа углерода С<sup>14</sup>, в котором в качестве исходной смеси используется смесь СО и Н<sub>2</sub> с небольшим количеством меченых молекул С<sup>14</sup>О<sub>2</sub>. Результаты показали, что весь полученным метанол получился из радиоактивных молекул С<sup>14</sup>О<sub>2</sub>.

Таким образом Розовский выбирает схему Б и принимает, что СО участвует в синтезе только в реакции конверсии, а образование метанола из молекул СО<sub>2</sub> и Н<sub>2</sub> соответствует следующим поверхностным превращениям:



где, х – это активные центры на катализаторе.

На основе реакций (2) и (11) Розовский в своей работе вывел кинетические модели для синтеза метанола (12) и конверсии СО в СО<sub>2</sub> (13).

$$W_M = \frac{k_4 P_{CO_2} P_{H_2} \left( 1 - \frac{P_{CH_3OH} P_{H_2O}}{K_M P_{CO_2} P_{H_2}^3} \right)}{P_{CO_2} + \frac{K_2}{K_1} P_{H_2O} + K_2 P_{CO_2} P_{H_2O}} \quad (12)$$

$$W_K = \frac{k_3 P_{CO} P_{H_2O} \left( 1 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_K P_{CO} P_{H_2O}} \right)}{P_{CO_2} + \frac{K_2}{K_1} P_{H_2O} + K_2 P_{CO_2} P_{H_2O}} \quad (13)$$

Данная модель в дальнейшем была проверена на промышленном катализаторе СНМ-1 и показала очень хорошие результаты сходимости расчетных данных с экспериментальными.



## 2 Объекты и методы исследования

### 2.1 Характеристика объекта исследования – установки синтеза метанола М – 750

Промышленным объектом, с которого были взяты исходные данные для моделирования процесса, является установка реакторного блока синтеза метанола агрегата «М – 750»

На рисунке 7 приведена принципиальная схема реакторного блока синтеза метанола агрегата М – 750.

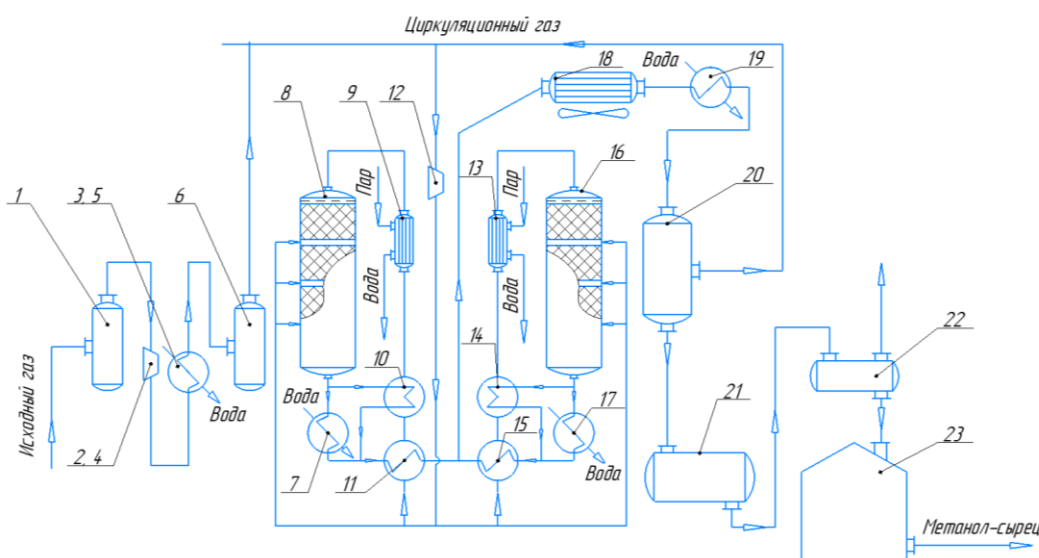


Рисунок 7 – Схема синтеза метанола на агрегате мощностью 750 тыс. т/г:

- 1, 6, 20 – сепараторы; 2, 4, 12 – компрессоры; 3, 5 – холодильники; 7, 17 – подогреватели конденсата; 8, 16 – реакторы; 9, 13 – паровой подогреватель; 10, 11, 14, 15 – рекуперационные теплообменники; 18, 19 – холодильники конденсатор; 21 – сборник; 22 – дегазатор; 23 – хранилище метанола-сырца .

Конвертированный газ, полученный паровой конверсией метана в трубчатых печах, двухступенчатым компрессором 2, 4 сжимается от 1,5 до 7,7 МПа и смешивается с циркуляционным газом (рисунок 7). После каждой ступени компрессора газ охлаждается в холодильниках 3, 5, сконденсировавшаяся влага отделяется в сепараторах 1, 6. Привод ступеней компрессора осуществляется паровыми турбинами, использующими пар

давлением 10,4 МПа и температурой 490°С.

Тепло прореагировавшего газа, выходящего из колонны синтеза, используется для подогрева питательной воды котлов-утилизаторов в подогревателях 7 и 17 и подогрева газа, поступающего в колонну, в теплообменниках 10 и 14.

Свежий синтез-газ, смешиваясь с циркуляционным газом, разделяется на два потока и поступает к основным реакторам синтеза. Первый поток, пройдя каскад рекуперационных теплообменников, поступает в основные реакторы синтеза 8, 16. Второй поток направляется для создания байпасного потока, предназначенного для промежуточного охлаждения зоны реакции после каждой полки катализатора.

Тепло прореагировавшего газа, выходящего из колонны синтеза, используется для подогрева питательной воды котлов-утилизаторов в подогревателях 7 и 17 и подогрева газа, поступающего в колонну, в теплообменниках 10 и 14.

Газопродуктовая смесь, пройдя каскад теплообменников, направляется для охлаждения в аппарат воздушного охлаждения 18 и водяной холодильник 19, а затем на разделение в сепаратор 20. Отделенный газ направляется обратно на смешение со свежим синтез-газом, а смесь метанола и воды (метанол-сырец), проходя через сборник 21 направляется в дегазатор 22. Полученный метанол – сырец собирается в хранилище 23, после которого он направляется на ректификацию.

Реактор синтеза метанола представляет собой цилиндрический аппарат диаметром 4,38 м и высотой 17,5 м. Низкотемпературный Zn-Cu-Al катализатор синтеза распределён на 4 полки, между которыми предусмотрен ввод холодного потока газа для снижения общей температуры сырья и разбавления газо-продуктовой смеси. Смесительное устройство представляет собой тор с диаметром образующей окружности 140 мм. По всей окружности устройства равномерно распределены 480 отверстий диаметром 6 мм для смешения холодного байпасного потока с газо-продуктовой смесью в

реакторе. Применение устройств подобной конструкции позволяет добиться равномерного смешения газовых потоков и избежать локальных зон перегрева газа [4].

Используемые в схеме технологические решения хорошо учитывают физико-химические особенности процесса синтеза метанола. Интенсивная циркуляция обеспечивает большие линейные скорости в реакторах и, следовательно, снятие диффузионных ограничений локальных тепловых напряжений, снижает до минимума протекание побочных реакций образования углеводородов. Холодные байпасные потоки поддерживают общий тепловой баланс реакторов и заданный профиль температур в пределах 210 – 290°C [9].

Существенное различие в температуре конденсации продукта реакции (смесь метанола и воды) и остальных компонентов реакционной смеси (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) позволяет при температуре порядка 40°C достаточно легко выделить метанол-сырец и вновь использовать циркуляционный газ в синтезе. Для этих целей в реакторной схеме применяются газосепараторы.

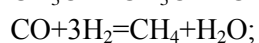
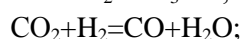
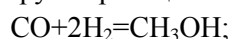
## **2.2 Характеристика компьютерной программы моделирования синтеза метанола, разработанной в ТПУ**

Для исследования процесса синтеза метанола была использована модель, описанная в работе [16].

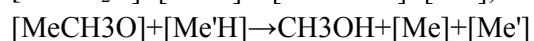
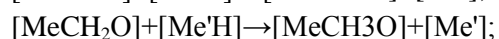
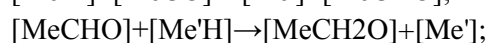
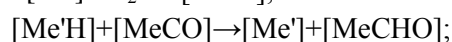
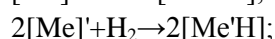
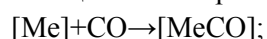
Рассмотрим основные составляющие данной модели.

Была задана следующая схема превращения веществ в процессе синтеза:

Брутто-реакции синтеза



Реакции на поверхности катализатора



где Me – активный центр катализатора.

При составлении кинетической модели процесса были получены уравнения 14 – 17, являющиеся уравнениями скоростей реакций представленных выше:

$$r_1 = \frac{k_1 K_{CO} K_{H_2}^2 K_{CH_3CO} (P_{CO} P_{H_2}^2 - P_{CH_3OH} / K_{p1})}{(1 + K_{CO} P_{CO}) (1 + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O})} \quad (14)$$

$$r_2 = \frac{k_1 K_{CO_2} K_{H_2}^{0.5} (P_{CO_2} P_{H_2} - P_{CO} P_{H_2O} / K_{p2}) / P_{H_2}^{0.5}}{(1 + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O}) (1 + K_{CO_2} P_{CO_2})} \quad (15)$$

$$r_3 = \frac{k_{ДМЕ} K_{CH_3OH}^2 (C_{CH_3OH}^2 - ((C_{H_2O} C_{ДМЕ}) / K_{p,ДМЕ}))}{(1 + 2\sqrt{K_{CH_3OH} C_{CH_3OH}} + K_{H_2O,ДМЕ} C_{H_2O})^4} \quad (16)$$

$$r_4 = \frac{k_{CH_4} K_{CH_3OH}^2 (C_{CH_3OH}^2 - ((C_{H_2O} C_{CH_4}) / K_{p,CH_4}))}{(1 + 2\sqrt{K_{CH_3OH} C_{CH_3OH}} + K_{H_2O,CH_4} C_{H_2O})^4} \quad (17)$$

где  $r_1$  – скорость целевой реакции образования метанола из СО, моль/с;  $r_2$  – скорость реакции конверсии СО, моль/с;  $r_3$  – скорость реакции образования метанола, моль/с;  $r_4$  – скорость реакции образования метана, моль/с;  $k$  – константа скорости соответствующей реакции,  $c^{-1}$ ;  $K_i$  – константа равновесия по соответствующему веществу;  $P_i$  – парциальное давление соответствующего компонента, МПа;  $C$  – концентрация соответствующего компонента, % моль.

Не смотря на то, что схожие кинетические уравнения приведены в работе [10], в этой работе не учитывается реакция образования метана в процессе синтеза. На основании представленной схемы превращения веществ было получено уравнение скорости образования метана (17) и включено в итоговую кинетическую модель, положенную в основу математической модели реактора.

На основании данной математической модели была составлена моделирующая программа расчета реактора синтеза метанола «М – 750» (рисунок 8)

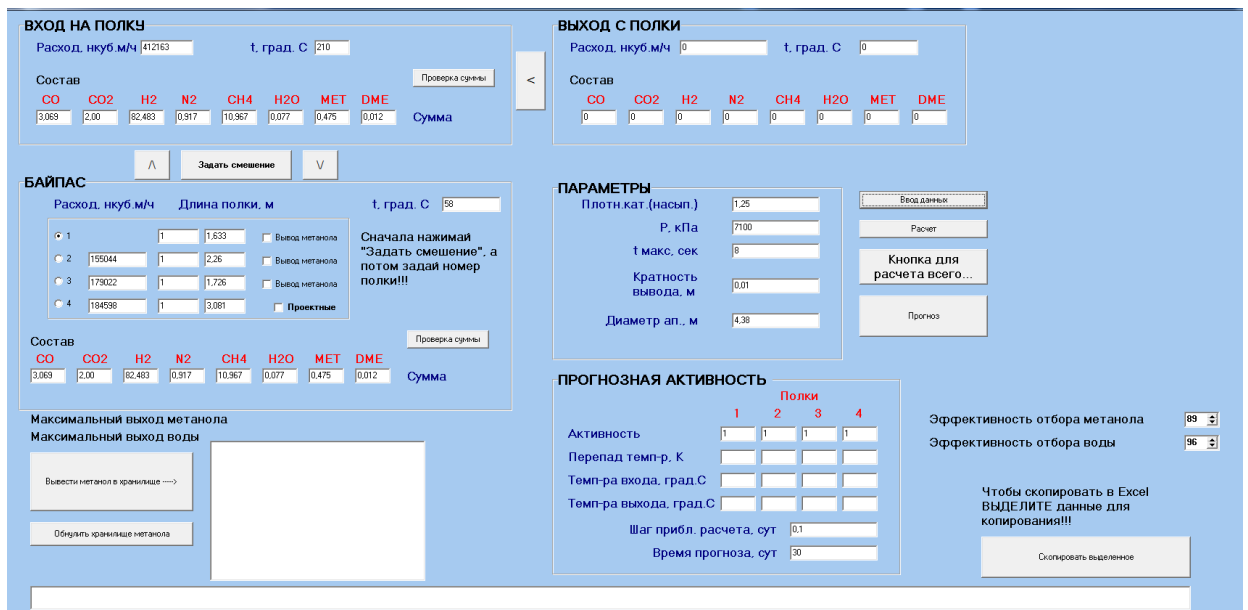


Рисунок 8 – Основное рабочее окно моделирующей программы

Фактически, программа все время считает одну и ту же полку, для нее меняю состав на входе, расход сырья и его температуру. Прочие данные о катализаторе и реакторе, которые, по сути, от полки к полке не меняются, задаю в панели «Параметры».

Чтобы провести расчет одной полки нужно последовательно нажать кнопки «Ввод данных» и «Расчет». При этом в нижней части основного окна программы будет показано, как изменяются мольные доли, мольные концентрации, парциальные давления компонентов, а также давление и температура сырья (плюс еще несколько вспомогательных параметров) рисунок 9:

Расход сырья, т/ч	Мольные доли, %				Мольные концентрации, моль/л				Парциальные давления, Па				P, Па	t, град. С													
	CO	CO2	H2	N2	CH3OH	H2O	CO	CO2	CH3OH	H2O	CH3OH	H2O			CH3OH	DME											
0.00	3.07	2.00	82.48	0.92	10.97	0.00	0.48	0.01	0.06285	0.04096	1.68918	0.01878	0.24860	0.00160	0.00973	0.00025	217899	142000	5995260	885107	778957	005467	032725	000652	7100000	144	0.00000
0.01	2.81	2.09	82.90	0.92	11.91	0.01	0.87	0.01	0.05727	0.04509	1.68311	0.01878	0.24860	0.00012	0.01181	0.00025	207860	150341	5920261	884194	778957	004844	047964	000666	7191191	151	0.00000
0.02	2.87	1.86	82.19	0.92	11.05	0.24	0.86	0.01	0.05625	0.03775	1.87617	0.01878	0.24860	0.00478	0.01793	0.00025	208676	133999	5926719	88632	796386	019363	062309	000872	7219232	154	0.00000
0.03	2.24	2.34	82.59	0.93	11.09	0.24	1.06	0.01	0.04476	0.04732	1.87286	0.01878	0.24860	0.00478	0.01747	0.00025	193273	127653	6101261	882625	819313	017465	070319	000897	7397023	156	0.00000
0.04	2.61	1.79	81.93	0.93	11.14	0.25	1.27	0.01	0.05259	0.03938	1.85183	0.01878	0.24860	0.0076	0.02957	0.00025	191296	128652	6008980	882399	816262	026007	062395	000894	7323995	155	0.00000
0.05	1.93	2.26	82.26	0.93	11.18	0.14	1.46	0.01	0.03863	0.04637	1.85437	0.01878	0.24860	0.00384	0.02348	0.00025	148315	182626	6191218	879219	828628	014958	109266	000919	7592699	177	0.00000
0.06	2.14	1.86	81.88	0.94	11.23	0.26	1.67	0.01	0.04279	0.03727	1.83789	0.01878	0.24860	0.00527	0.03348	0.00025	160289	138691	6139813	870392	841868	019143	125489	000921	7493320	179	0.00000
0.07	1.91	1.94	81.69	0.94	11.27	0.26	1.85	0.01	0.03863	0.04637	1.82553	0.01878	0.24860	0.00384	0.02348	0.00025	148461	184741	6201913	871349	852321	014958	149134	000924	7592904	180	0.00000
0.08	1.89	1.89	81.78	0.95	11.30	0.25	2.02	0.01	0.03866	0.03794	1.82495	0.01878	0.24860	0.00493	0.04814	0.00025	137929	143676	6231913	870392	841868	019143	125489	000942	7623388	188	0.00000
0.09	1.79	1.96	81.69	0.95	11.34	0.24	2.17	0.01	0.03264	0.03696	1.81847	0.01878	0.24860	0.00567	0.04283	0.00025	130129	142608	6269867	870447	868034	021941	164477	000951	7684968	191	0.00000
0.10	1.61	1.83	81.61	0.95	11.37	0.32	2.31	0.01	0.03173	0.03621	1.81289	0.01878	0.24860	0.00633	0.04580	0.00025	123673	141136	6296867	870392	867444	022461	177743	000958	7702386	188	0.00000
0.11	1.53	1.80	81.53	0.95	11.39	0.26	2.43	0.01	0.03010	0.03599	1.80787	0.01878	0.24860	0.00698	0.04786	0.00025	118193	139624	6324762	870000	881191	022241	187739	000964	7728794	189	0.00000
0.12	1.46	1.79	81.47	0.95	11.41	0.30	2.53	0.01	0.02912	0.03501	1.80395	0.01878	0.24860	0.00763	0.04982	0.00025	113304	138119	6352112	867447	886176	022911	199584	000970	7764042	202	0.00000
0.13	1.40	1.79	81.41	0.96	11.43	0.41	2.62	0.01	0.02753	0.03446	1.80086	0.01878	0.24860	0.00827	0.05184	0.00025	109753	136652	6380218	864460	892017	023200	204496	000974	7784988	204	0.00000
0.14	1.35	1.73	81.35	0.96	11.45	0.44	2.71	0.01	0.02651	0.03396	1.79923	0.01878	0.24860	0.00892	0.05328	0.00025	105954	135241	6408264	862740	894223	023492	211290	000979	7805669	206	0.00000
0.15	1.31	1.71	81.30	0.96	11.47	0.46	2.78	0.01	0.02662	0.03390	1.79225	0.01878	0.24860	0.00944	0.05442	0.00025	102410	133992	6436442	859706	897068	023619	217483	000982	7826113	208	0.00000
0.16	1.27	1.69	81.26	0.96	11.48	0.49	2.84	0.01	0.02454	0.03327	1.78649	0.01878	0.24860	0.01007	0.05561	0.00025	99862	132606	6464268	857010	900844	023792	222302	000986	7846527	209	0.00000
0.17	1.24	1.67	81.22	0.96	11.49	0.51	2.90	0.01	0.02415	0.03266	1.78080	0.01878	0.24860	0.01069	0.05672	0.00025	98138	131380	6492097	855299	903707	023970	227054	000988	7867077	211	0.00000
0.18	1.21	1.65	81.18	0.96	11.51	0.53	2.96	0.01	0.02353	0.03229	1.76653	0.01878	0.24860	0.01130	0.05772	0.00025	94895	130213	6520029	852729	906916	024136	232707	000991	7887699	212	0.00000
0.19	1.18	1.64	81.14	0.96	11.52	0.54	3.01	0.01	0.02297	0.03193	1.76225	0.01878	0.24860	0.01190	0.05863	0.00025	92039	129099	6547449	850299	910039	024287	237045	000994	7908439	213	0.00000
0.20	1.15	1.62	81.11	0.96	11.53	0.56	3.06	0.01	0.02247	0.03160	1.76034	0.01878	0.24860	0.01248	0.05947	0.00025	90164	128029	6574939	847696	913079	024432	240981	000996	7929211	214	0.00000
0.21	1.13	1.61	81.08	0.96	11.54	0.59	3.09	0.01	0.02201	0.03128	1.75846	0.01878	0.24860	0.01305	0.06025	0.00025	88399	127016	6602001	845263	915960	024586	244636	000998	7950220	215	0.00000
0.22	1.11	1.59	81.05	0.97	11.54	0.59	3.13	0.01	0.02166	0.03098	1.75724	0.01878	0.24860	0.01361	0.06097	0.00025	86939	126040	6629457	842799	917395	024703	248498	010003	7971485	216	0.00000
0.23	1.09	1.59	81.02	0.97	11.55	0.61	3.17	0.01	0.02119	0.03070	1.75799	0.01878	0.24860	0.01414	0.06165	0.00025	85368	125103	6656195	840391	919190	024856	251244	010002	7992320	217	0.00000
0.24	1.07	1.57	80.99	0.97	11.55	0.62	3.21	0.01	0.02089	0.03042	1.75754	0.01878	0.24860	0.01467	0.06232	0.00025	83993	124200	6683292	837962	921695	025017	254259	010003	8013003	218	0.00000
0.25	1.06	1.55	80.97	0.97	11.57	0.64	3.24	0.01	0.02049	0.03017	1.75709	0.01878	0.24860	0.01517	0.06298	0.00025	82784	123334	6710021	835194	923677	025177	257495	010005	8034864	219	0.00000
0.26	1.04	1.54	80.94	0.97	11.57	0.65	3.27	0.01	0.02018	0.02992	1.75711	0.01878	0.24860	0.01564	0.06364	0.00025	81704	122500	6736496	832494	926168	025342	260722	010006	8056899	219	0.00000
0.27	1.03	1.53	80.92	0.97	11.58	0.66	3.30	0.01	0.01988	0.02968	1.75680	0.01878	0.24860	0.01606	0.06428	0.00025	80719	121687	6761816	829700	928891	025517	264000	010008	8079097	220	0.00000
0.28	1.01	1.52	80.90	0.97	11.59	0.68	3.33	0.01	0.01960	0.02945	1.75618	0.01878	0.24860	0.01642	0.06488	0.00025	80044	120894	6786218	826918	931821	025679	267465	010009	8099291	221	0.00000
0.29	1.00	1.51	80.88	0.97	11.59	0.69	3.35	0.01	0.01934	0.02923	1.75637	0.01878	0.24860	0.01671	0.06547	0.00025	79597	120147	6810013	824199	934729	025847	270999	010010	8119474	221	0.00000
0.30	0.99	1.50	80.86	0.97	11.60	0.70	3.38	0.01	0.01919	0.02902	1.75694	0.01878	0.24860	0.01692	0.06543	0.00025	79391	119412	6834428	821707	937434	026014	274926	010011	8139796	222	0.00000

Рисунок 9 – Расчет полки в программе

Как видно из рисунка 9 результаты расчета (состав продуктового потока на выходе с полки, его расход и температура) выводятся на панель «Выход с полки». Далее необходимо передать «выход с полки» на вход следующей

полки, подлежащей расчету. Для этого нужно нажать кнопку копирования данных.

Эта операция соответствует тому, что происходит в реакторе: продукт с полки попадает в область над нижележащей полкой, в которой смешивается с байпасным потоком. Таким образом, далее необходимо задать смешение с байпасным потоком. Все характеристики байпасных потоков приведены в панели «Байпас» (рисунок 10):

№	Расход, нкуб.м/ч	Длина полки, м	Вывод метанола	Проектные
1		1,633	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2	155044	2,26	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3	179022	1,726	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4	184598	3,081	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Состав	CO	CO2	H2	N2	CH4	H2O	MET	DME	Сумма
	3,069	2,00	82,483	0,917	10,967	0,077	0,475	0,012	

Рисунок 10 – Окно параметров байпасных потоков

Чтобы смешать потоки нажимаю кнопку «Задать смешение». При этом происходит расчет новых параметров: температуры потока, его состава и расхода. Результаты расчетов передаются на панель «Вход на полку». Последний шаг перед расчетом новой полки – задание ее длины, это делается переключением номера полки. Все, после этого программа готова к расчету следующей полки.

Таким образом, после того как посчитана одна полка, расчет каждой последующей полки представляет собой последовательность действий:

- Нажатие кнопки копирования данных из панели «Выход с полки» в панель «Вход на полку»;
- Нажатие кнопки «Задать смешение»;
- Выбор порядкового номера рассчитываемой полки;
- Нажатие кнопки «Ввод данных»;
- Нажатие кнопки «Расчет».

Кнопка «Кнопка для расчета всего» заменяет последовательный расчет всех 4 полок реактора «М – 750». В конце расчета в панель «Выход с полки» выводятся данные о потоке из реактора. Этот тип расчета может быть использован для расчета производительности реактора в целом.

Наиболее эффективным способом повышения производительности установки синтеза метанола является усовершенствование технологической схемы реакторного блока. Математическое моделирование синтеза метанола позволяет повысить производительность установки с минимальными дополнительными затратами: модернизировать существующие реакторные установки или выбрать оптимальный технологический режим процесса в зависимости от конструкции реактора, состава используемого катализатора и сырья.

### 3 Экспериментальная часть

Цель работы заключается в повышении эффективности промышленного реактора синтеза метанола путем усовершенствования технологической схемы реакторного блока с применением моделирующих программ.

Для достижения поставленной цели были исследованы:

- 1) Зависимость выхода метанола от составленных технологических схем реакторного блока
- 2) Зависимость выхода метанола на различных схемах от общего расхода газа на 1 реактор

В качестве исходных данных для моделирования реактора в программе были использованы значения, приближенные к данным с действующей установки (таблицы 15 и 16)

Таблица 15 – Состав циркуляционного газа для расчета на программе

Содержание вещества, мольн. %	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Диметиловый эфир	H <sub>2</sub> O	Метанол
Состав	3	2,2	82,4	0,9	10,9	0,01	0,09	0,5

Таблица 16 – Технологические параметры работы реактора для расчета на моделирующей программе

№	Параметр	Значение
1.	Общий расход газа на 1 реактор, тыс. нм <sup>3</sup> /час	450–1650
2.	Температура входа сырья на полку, °С	210
3.	Температура байпасных потоков, °С	55
4.	Давление в реакторе, МПа	7,1
5.	Длины катализаторных полок, м	1,63/2,26/1,73/3,08

Для проектирования реакторных схем в моделирующей программе UniSim Design были использованы данные, подобранные на основе литературного обзора промышленных процессов (таблица 17)



Таблица 17 – Данные для расчета подустановок разделения синтез-газа и метанола-сырца в программе Unisim Design

№	Параметр	Значение
1.	Степень отбора метанола в жидкость в каждом сепараторе, %	не менее 85 %
2.	Содержание метанола в метаноле-сырце, мас. %	не менее 75 %
3.	Количество рекуперативных теплообменников на каждом этапе разделения	не менее 1
4.	Перепад температуры углеводородного потока в воздушных и водяных холодильниках, °С	не более 40
5.	Температура холодной воды в водяных теплообменниках, °С	15
6.	Температура нагретой воды в водяных теплообменниках, °С	не более 45
8.	Параметры охлаждающей среды во всех водяных холодильниках	одинаковые

Усовершенствование реакторной схемы установки синтеза метанола «М – 750» производится путем добавления дополнительных блоков сепарации для каждой катализаторной полки с целью отвода получившегося в ходе реакции метанола (рисунок 11).

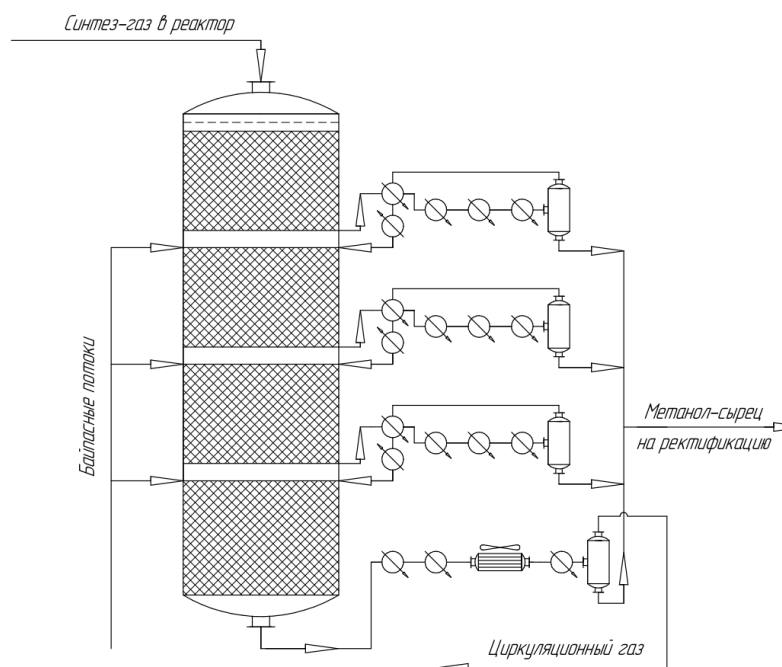


Рисунок 11 – Технологическая схема работы реактора синтеза метанола с отводом промежуточных продуктов с каждой катализаторной полки

Сепарация промежуточных потоков позволяет выделить из смеси получившийся в ходе реакции метанол-сырец, что сместит равновесие в реакциях синтеза метанола в сторону его образования. Также с применением данной схемы появляется возможность регулировать температуру входа сырья на полку, что позволяет более гибко управлять процессом синтеза.

Для расчета концентраций веществ внутри исследуемого реактора применялась моделирующая программа, описанная в пункте 2.2. А для расчета процессов сепарации и теплообмена была использована программа UniSim Design, в которой были составлены потоки, в соответствии со значениями расчетов в моделирующей программе.

Был рассчитан необходимый расход топлива для нагрева газа, возвращающегося в реактор для смешения с байпасным потоком, до температуры проведения процесса для каждой схемы из предположения, что нагрев будет происходить в печи с КПД = 75%.

### **3.1 Разработка, расчет и анализ усовершенствованных технологических схем синтеза метанола**

Первый этап исследования – выбор оптимальной схемы процесса заключается в поиске схемы, удовлетворяющей следующим критериям оптимальности:

- Максимальный выход метанола
- Минимальные затраты на вспомогательные процессы (количество сепараторов в схеме, расход охлаждающей воды в теплообменниках, количество теплоты для нагревания отсепарированного газа)

Были составлены 8 схем и проведен их расчет (таблица 18). Название каждой схемы отражает, после какой из полок происходит разделение газожидкостного потока. Таким образом схема соответствующая реальному реакторному блоку синтеза метанола называется – «4», а схема представленная на рисунке 11 – «1-2-3-4».

Таблица 18 – Результаты моделирования различных комбинаций реакторных схем при минимальном расходе газа на реактор – 450 тыс. нм<sup>3</sup>/час

Схема	Расход метанола из схемы, т/ч	Расход воды из схемы, т/ч	Содержание метанола в метаноле–сырце после сепарации % масс.	Содержание воды в метаноле–сырце после сепарации, % масс.	Степень отбора метанола в жидкость	Увеличение выхода метанола относительно исходной схемы, %
4	25,32	6,91	0,78	0,21	0,91	-
1-4	29,03	8,54	0,77	0,23	0,92	12,8
2-4	29,61	8,68	0,77	0,23	0,92	14,5
3-4	29,93	8,79	0,77	0,23	0,93	15,4
1-2-4	35,07	11,30	0,75	0,24	0,94	27,8
1-3-4	30,24	9,17	0,76	0,23	0,93	16,3
2-3-4	29,74	9,30	0,76	0,24	0,93	14,9
1-2-3-4	35,15	11,89	0,74	0,25	0,94	28,0

Как видно из таблицы 18 с увеличением количества узлов дополнительной сепарации увеличивается и степень отбора метанола в жидкость, что говорит о низком содержании метанола в циркуляционном газе. В свою очередь уменьшается концентрация целевого продукта – метанола на выходе из реактора.

Таблица 19 – Результаты расчета потоков теплообменного оборудования

Схема	Расход Топливного газа (метан), т/ч	Расход холодной воды в теплообменники, т/ч
4	-	-
1-4	0,35	334,17
2-4	1,09	436,07
3-4	1,34	533,66
1-2-4	1,92	759,28
1-3-4	2,17	823,91
2-3-4	2,89	875,57
1-2-3-4	3,16	1181,88

По данным таблицы 19 видно, чем выше номер катализаторной полки из которой отбирается промежуточный поток для сепарации, тем больше расход воды для охлаждения и топливного газа для нагрева смеси до температуры реакции необходим. Поэтому более экономичными являются варианты схем с отбором потоков из верхних катализаторных полок.

Основываясь на данных таблиц 18 и 19 можно сделать вывод, что схемы «1-2-4» и «1-2-3-4» являются наиболее подходящими, ввиду высокого выхода целевого продукта (на 27,8 % и 28,0 % больше относительно исходной схемы), поэтому было предложено проводить дальнейшие исследования именно с этими схемами.

### 3.2 Исследование влияния расхода исходного газа в реактор на выход метанола для схем «1-2-4» и «1-2-3-4»

Для проведения расчетов были выбраны три значения расхода: минимальный (450 тыс. нм<sup>3</sup>/час), максимальный (1650 тыс. нм<sup>3</sup>/час) и промежуточный (1050 тыс. нм<sup>3</sup>/час). С помощью моделирующей программы были рассчитаны значения концентраций компонентов на каждой из полок, а в компьютерной программе UniSim Design были рассчитаны параметры потоков после сепарации. Все полученные значения занесены в таблицу 20.

Таблица 20 – Результаты моделирования выбранных схем при различных расходах газа на реактор

Схема	Расход газа на реактор, тыс. нм <sup>3</sup> /час	Расход метанола из схемы, т/ч	Расход воды из схемы, т/ч	Содержание метанола в метаноле–сырце после сепарации % масс.	Содержание воды в метаноле–сырце после сепарации, % масс.	Степень отбора метанола в жидкость
4	450	25,31	6,91	0,78	0,21	0,91
	1050	61,03	12,09	0,83	0,17	0,90
	1650	91,14	16,97	0,84	0,16	0,90
1-2-4	450	35,07	11,30	0,75	0,24	0,94
	1050	74,37	17,38	0,81	0,19	0,93
	1650	107,99	24,37	0,81	0,18	0,92
1-2-3-4	450	35,15	11,89	0,74	0,25	0,94
	1050	79,14	18,87	0,81	0,19	0,93
	1650	116,82	27,65	0,81	0,19	0,93

Таблица 20 показывает, что увеличение расхода синтез–газа приводит к увеличению концентрации целевого продукта и уменьшению концентрации воды в метаноле-сырце и уменьшению степени отбора метанола в жидкость.

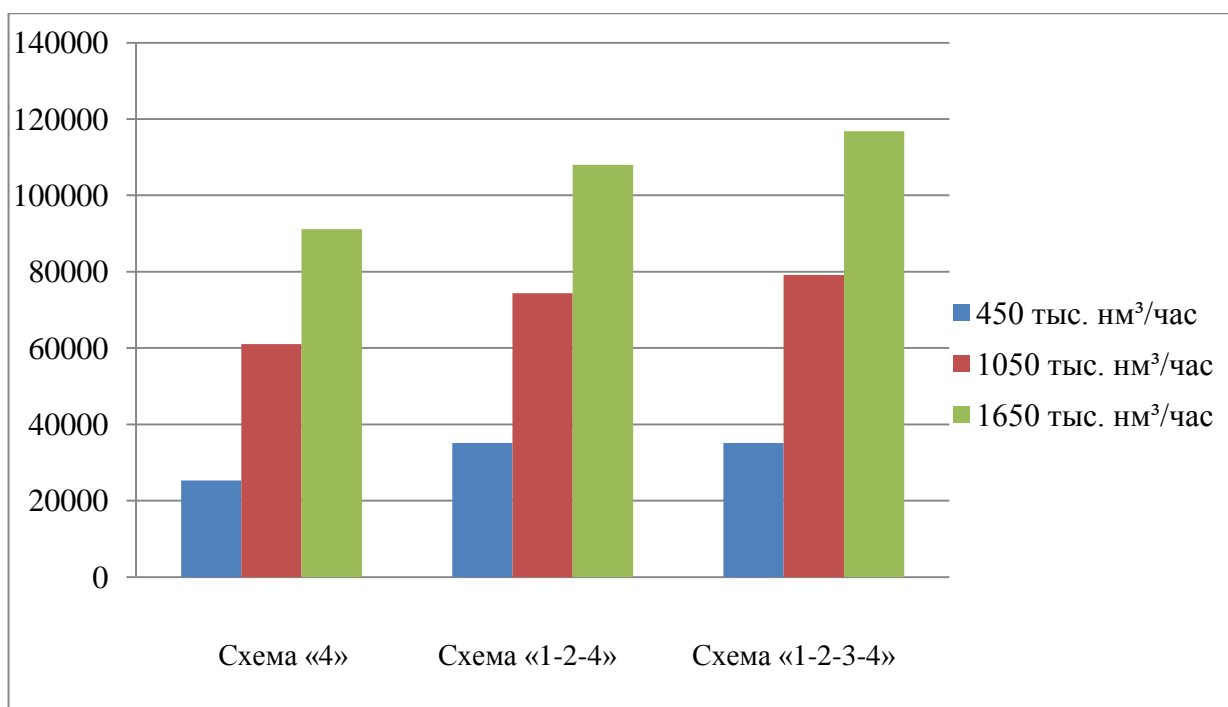


Рисунок 11 – График зависимости выхода метанола от используемой схемы при различных расходах

По рисунку 11 можно сделать вывод, что значительный прирост выхода метанола виден при переходе от схемы «4» к схеме «1-2-4», при всех трех расходах. В свою очередь между схемами «1-2-4» и «1-2-3-4» наблюдается небольшая разница в выходе целевого продукта, что приводит к заключению о том, что наиболее оптимальной схемой синтеза является схема «1-2-4».

Рассмотрим влияние расхода исходного газа в реактор на состав циркуляционного синтез-газа для схем «1-2-4» и «1-2-3-4» (таблица 21).

Таблица 21 – Влияние расхода исходного газа в реактор на состав циркуляционного синтез-газа для схем «1-2-4» и «1-2-3-4»

Схема	Расход газа на реактор, тыс. нм <sup>3</sup> /час	Содержание вещества, мольн. %								Расход циркуляционного синтез-газа, т/ч
		СО	СО <sub>2</sub>	Н <sub>2</sub>	Н <sub>2</sub>	СН <sub>4</sub>	Н <sub>2</sub> О	СН <sub>3</sub> ОН	ДМЭ	
1-2-4	450	0,48	1,11	38,03	6,77	46,99	0,27	3,33	3,02	72,22
	1050	1,05	2,13	38,62	6,84	47,42	0,26	3,49	0,21	172,85
	1650	2,21	4,50	37,52	6,55	45,44	0,24	3,43	0,11	283,46
1-2-3-4	450	0,02	0,01	38,19	6,83	47,45	0,29	3,24	3,97	71,53
	1050	0,02	0,02	39,61	7,10	49,20	0,26	3,56	0,22	166,60
	1650	1,45	1,73	38,66	6,84	47,47	0,26	3,47	0,11	271,33

Как видно из таблицы 21, чем больше узлов сепарации промежуточных потоков используется в схеме, тем ниже содержание СО и СО<sub>2</sub>, что говорит о более полном использовании сырья в процессе синтеза метанола. Также с увеличением числа узлов сепарации уменьшается расход циркуляционного газа.

Резюмируя все вышеизложенные данные можно сделать вывод о том, что из всех комбинаций реакторных схем наиболее подходящей является схема «1-2-4». В ней сочетаются как высокий выход целевого продукта (разница в выходе метанола относительно исходной схемы – 27,8 %), так и невысокие суммарные затраты (в сравнении со схемой «1-2-3-4»).

## **4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение**

В данном разделе рассматривается конкурентоспособность предложенных разработок, их ресурсоэффективность и учитывается ресурсосбережение.

### **4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения**

#### **4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования**

Для анализа потребителей результатов исследования необходимо рассмотреть целевой рынок и провести его сегментирование.

Целевой рынок – сегмент рынка, на котором в будущем будет разработана. Иначе, сегмент рынка – это особым образом выделенная часть рынка, группы потребителей, обладающих определенными общими признаками.

Сегментирование – это разделение покупателей на однородные группы, для каждой из которых может потребоваться определенный товар (услуга).

Критерием сегментирования может служить вид оказываемых услуг по улучшению процесса синтеза метанола.

1. Увеличение выхода целевого продукта.
2. Оказание услуг в области улучшения качества готового продукта.

Лидирующие позиции в настоящее время занимают разработки компаний – ОАО «ВНИПИнефть», Johnson Matthey и Toyo Engineering. Каждая из представленных выше компаний давно находится на рынке и зарекомендовала себя как надежный проектировщик и исполнитель своих работ, что подтверждается реализованными проектами предприятий в условиях крайнего севера или действующими установками синтеза метилового спирта, размещенных на морских судах.

Сегментирование приведено в таблице 22.

Таблица 22 – Карта сегментирования рынка услуг

Потребитель:		Заводы синтеза метанола		
		Мелкие	Средние	Крупные
Вид услуги	Разработка компании ОАО «ВНИПИнефть»			
	Разработка компании Johnson Matthey			
	Разработка компании Toyo Engineering			

Разработанная технологическая схема синтеза метанола, была создана на основе действующего реакторного блока «М – 750», что ограничивает использование разработки на реакторах другого типа.

Как видно из таблицы 1 целевой рынок разработки достаточно широк, и наиболее перспективным сегментом являются средние заводы синтеза метанола.

#### **4.1.2 Анализ конкурентных технических решений**

Детальный анализ конкурирующих разработок, существующих на рынке, необходимо проводить систематически, поскольку рынки пребывают в постоянном движении. Такой анализ помогает вносить коррективы в научное исследование, чтобы успешнее противостоять конкурентам. Важно реалистично оценить сильные и слабые стороны разработок конкурентов.

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения.

Лидирующие позиции в настоящее время, как уже отмечалось выше, занимают разработки компаний – ОАО «ВНИПИнефть», Johnson Matthey и Toyo Engineering.



В таблице 23 представлена оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений. Согласно оценочной карте, разработанная технологическая схема является достаточно конкурентоспособной.

Таблица 23 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических разработок

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б <sub>ф</sub>	Б <sub>к1</sub>	Б <sub>к2</sub>	К <sub>ф</sub>	К <sub>к1</sub>	К <sub>к2</sub>
1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Технические критерии оценки ресурсоэффективности</b>							
Повышение производительности	0,20	4	3	3	0,80	0,60	0,60
Энергоэкономичность	0,10	4	3	3	0,40	0,30	0,30
Надежность	0,10	3	4	4	0,30	0,40	0,40
Безопасность	0,10	5	5	5	0,50	0,50	0,50
Функциональная мощность	0,09	3	4	4	0,27	0,36	0,36
Простота эксплуатации	0,06	5	4	3	0,30	0,24	0,18
<b>Экономические критерии оценки эффективности</b>							
Конкурентоспособность продукта	0,10	3	4	4	0,30	0,40	0,40
Уровень проникновения на рынок	0,05	4	4	4	0,20	0,20	0,20
Цена	0,10	3	2	2	0,30	0,20	0,20
Предполагаемый срок эксплуатации	0,10	4	4	4	0,40	0,40	0,40
<b>Итого</b>	<b>1</b>	<b>62</b>	<b>61</b>	<b>58</b>	<b>3,77</b>	<b>3,60</b>	<b>3,54</b>

К основным недостаткам разработанной технологической схемы можно отнести ее ограниченную применимость только для реакторов полочного типа

#### 4.1.3 SWOT-анализ

В таблице 24 представлена матрица SWOT – анализа

Таблица 24 – Матрица SWOT – анализа

	<p><b>Сильные стороны (С):</b>  С1.Высокий выход целевого продукта (метанола).  С2.Простота конструкции вспомогательного оборудования.  С3.Уменьшение затрат путем использования рекуперации тепла в теплообменном оборудовании.</p>	<p><b>Слабые стороны (Сл):</b>  Сл1.Увеличение выхода побочного продукта (воды).  Сл2.Расходы на приобретение и монтаж нового оборудования.  Сл3.Усложнение существующей технологической схемы.</p>
<p><b>Возможности (В):</b>  В1.Внедрение разработанной схемы на предприятия для оптимизации процесса производства метанола.  В2.Усовершенствование разработанной схемы процесса с учетом индивидуальных особенностей производства.</p>	<p>1.Повышение эффективности использования сырья и ресурсов на предприятии.  2.Совершенствование разработанной схемы, исходя из возможностей и целей производства, на котором будет реализован проект.</p>	<p>1.Специальные программы по обучению сотрудников и повышению их квалификации  2.Замена существующего оборудования на современные аналоги.  3.Поддержка местной власти по финансированию проектов.</p>
<p><b>Угрозы (У):</b>  У1.Появление более эффективных типов реакторов.  У2.Падение спроса на продукцию.</p>	<p>1.Уменьшить постоянные издержки производства.  2.Торговля напрямую с потребителем, а не через посредников.  3.Перевооружение производственных мощностей.</p>	<p>1.Привлечение молодых специалистов.  2.Привлечение зарубежных инвестиций.  3.Изучение и проработка всех возможных кризисных ситуаций.</p>

Согласно таблице 24 построена интерактивная матрица разработки проекта, приведенная в таблице 25.

Таблица 25 – Интерактивная матрица проекта

<b>Сильные стороны проекта</b>				
Возможности проекта		C1	C2	C3
	B1	+	+	+
	B2	+	+	+
<b>Сильные стороны проекта</b>				
Угрозы проекта		C1	C2	C3
	У1	+	-	-
	У2	+	-	+
<b>Слабые стороны проекта</b>				
Возможности проекта		Сл1	Сл2	Сл3
	B1	+	+	+
	B2	+	+	+
<b>Слабые стороны проекта</b>				
Угрозы проекта		Сл1	Сл2	Сл3
	У1	0	+	+
	У2	-	+	+

В рамках третьего этапа SWOT-анализа была составлена итоговая матрица SWOT-анализа, представленная в таблице 26.

На основе SWOT-анализа были показаны проблемы, стоящие перед разработкой.

Для проекта характерен баланс сильных и слабых сторон, а также возможностей и угроз, т. е. разработка находится в достаточно стабильных условиях.

Таблица 26 – Итоговая матрица SWOT – анализа

	<p><b>Сильные стороны (С):</b>  С1.Высокий выход целевого продукта (метанола)  С2.Простота конструкции вспомогательного оборудования  С3.Уменьшение затрат путем использования рекуперации тепла в теплообменном оборудовании</p>	<p><b>Слабые стороны (Сл):</b>  Сл1.Увеличение выхода побочного продукта (воды)  Сл2.Расходы на приобретение и монтаж нового оборудования  Сл3.Усложнение существующей технологической схемы.</p>
<p><b>Возможности (В):</b>  В1.Внедрение разработанной схемы на предприятия для оптимизации процесса производства метанола.  В2.Усовершенствование разработанной схемы процесса с учетом индивидуальных особенностей производства</p>	<p>1.Повышение эффективности использования сырья и ресурсов на предприятии. (В1С1С2С3)  2.Совершенствование разработанной схемы, исходя из возможностей и целей производства, на котором будет реализован проект. (В2С1С2С3)</p>	<p>1.Специальные программы по обучению сотрудников и повышению их квалификации. (В1Сл2Сл3)  2.Замена существующего оборудования на современные аналоги. (В1Сл1Сл2Сл3)  3.Поддержка местной власти по финансированию проектов. (В2Сл2Сл3)</p>
<p><b>Угрозы (У):</b>  У1.Появление более эффективных типов реакторов  У2.Падение спроса на продукцию</p>	<p>1.Уменьшить постоянные издержки производства. (У1С1)  2.Торговля напрямую с потребителем, а не через посредников. (У1С1)  3.Перевооружение производственных мощностей. (У2С1С3)</p>	<p>1.Привлечение иностранных специалистов. (У1Сл2Сл3)  2.Привлечение зарубежных инвестиций. (У2Сл2Сл3)  3.Изучение и проработка всех возможных кризисных ситуаций. (У2Сл2Сл3)</p>

## 4.2 Планирование проекта

В таблице 27 представлен перечень работ и распределение их исполнителей. Календарный график проведения работ представлен в таблице 28.

Таблица 27 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель
Выбор направления исследований	2	Выбор направления исследований	Инженер
	3	Обзор современных методов исследований по выбранному направлению	Инженер
	4	Календарное планирование работ по теме	Руководитель, Инженер
Теоретическое обоснование и проведение экспериментальных исследований	5	Теоретическое обоснование и выбор экспериментальных методов исследований	Руководитель, Инженер
	6	Проведение экспериментальных расчетов	Инженер
	7	Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	Инженер
Обобщение полученных результатов, выводы по проделанной работе	8	Оценка эффективности проведенных исследований	Руководитель
	9	Определение целесообразности проведения ВКР	Инженер
Разработка технической документации и проектирование	10	Разработка модели и ее компьютерная реализация	Инженер
	11	Оценка эффективности	Инженер
	12	Сбор информации по охране труда	Инженер
	13	Подбор данных для выполнения экономической части работы	Инженер
Оформление отчета по ВКР	14	Составление пояснительной записки	Руководитель, Инженер
	15	Сдача работы на рецензию	Инженер
	16	Предзащита	Руководитель, Инженер
	17	Подготовка к защите дипломной работы	Инженер
	18	Защита дипломной работы	Руководитель, Инженер

Таблица 28 – Календарный график проведения работ

Содержание работ	Должность исполнителя	Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь	Январь	Февраль	Март	Апрель	Май	Июнь
Составление и утверждение технического задания	Руководитель										
Выбор направления исследований	Инженер										
Обзор современных методов исследований по выбранному направлению	Инженер										
Календарное планирование работ по теме	Руководитель, Инженер										
Теоретическое обоснование и выбор экспериментальных методов исследований	Руководитель, Инженер										
Проведение экспериментальных расчетов	Инженер										
Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	Инженер										
Оценка эффективности проведенных исследований	Руководитель										
Определение целесообразности проведения ВКР	Инженер										
Разработка технологической схемы ее компьютерная реализация	Инженер										
Оценка эффективности	Инженер										
Сбор информации по охране труда	Инженер										



### 4.3.1 Расчет материальных затрат

Расчет материальных затрат осуществляется по следующей формуле:

$$Z_M = (1 + k_T) \cdot \sum_{i=1}^m C_i \cdot N_{расхi}$$

Принимаем  $k_T = 20\%$  от стоимости материалов.

Материальные затраты, необходимые разработки технологической схемы, отражены в таблице 30.

Таблица 30 – Материальный затраты

Наименование	Единица измерения	Количество	Цена за ед., руб.	Затраты на материалы ( $Z_M$ ), руб
Бумага	листов	100	1,5	180
Чернила для принтера	мл	100	1,1	132
Тетрадь	шт.	3	75	270
Ручка	шт.	4	35	168
Карандаш	шт.	2	20	48
Итого:				798

Суммарные материальные затраты составляют 798 рублей.

### 4.3.2 Расчет затрат на специальное оборудование

Для выполнения исследовательского проекта требуется приобрести персональный компьютер, ПО MicrosoftOffice 365 для создания документов, лицензионную версию программы Honeywell UniSim Design 460 для компьютерной реализации модели. Также требуется получить экспериментальные данные с предприятия, запросив их на существующем производстве метилового спирта.

Все расчеты по приобретению спецоборудования, включая 15% на затраты по доставке и монтажу, отображены в таблице 31.



Таблица 31 – Расчет бюджета затрат на приобретение спецоборудования

№ п/п	Наименование оборудования	Количество единиц оборудования	Цена единицы оборудования, тыс. руб.	Общая стоимость оборудования, тыс. руб.
1	ПО MicrosoftOffice	1	2,5	2,5
2	Honeywell UniSim Design 460	1	10	10
3	Персональный компьютер	1	60	60
Итого:				

В таблице 32 приведен расчет амортизационных отчислений.

При расчете амортизации принимаем средневзвешенную норму амортизации равной 25%.

Таблица 32– Расчет амортизационных отчислений

п/п	Наименование оборудования	Кол-во	Цена единицы оборудования, тыс. руб	Срок службы*, дней	Амортизация оборудования, тыс.руб
	Компьютер		60	303	12,45
ИТОГО:					12,45

Срок службы принимаем равным учебному периоду, выделенному на выполнение работы - 10 месяцев (303 дня).

#### 4.3.3 Основная заработная плата исполнителей темы

Расчет основной заработной платы приведен в таблице 29.

Таблица 33 – Основная заработная плата

	Базовый оклад, руб.	Районный коэффициент	Месячный должностной оклад, руб.	Среднедневная заработная плата, руб	Количество рабочих дней, шт	Общая заработная плата, руб.
Руководитель	27770	1,3	36101	1444,04	22	31768,88
Студент	12130	1,3	15769	630,76	86	54245,36
Итого:						89014,24

Расчеты показали, что суммарная общая заработная плата составляет 89014,24 рублей.

#### 4.3.4 Дополнительная заработная плата исполнителей темы

В таблице 34 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 34 – Итоговая заработная плата

Исполнители	Основная заработная плата, руб.	Коэффициент дополнительной заработной платы	Дополнительная заработная плата, руб.	Итоговая зарплата, руб.
Руководитель	31154,98	0,12	3738,6	34893,6
Студент	57859,27		6943,11	64802,4
Итого:				99696

Расчеты показали, что итоговая заработная плата составляет 99696 рублей.

#### 4.3.5 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

Расчет отчислений во внебюджетные фонды осуществляется на основании Налогового кодекса Российской Федерации, согласно которому размер отчислений во внебюджетные фонды составляет 30% плюс страхование от несчастных случаев и травматизма. Примем размер отчислений во внебюджетные фонды в размере – 30,2%. Результаты представлены в таблице 35.

Таблица 35 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнители	Заработная плата, руб	Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	Размер отчислений, руб.
Научный руководитель	34893,6	0,302	10537,87
Инженер	64802,4		19570,32
Итого:			30108,12

Согласно расчетам, размер отчислений составляет 30108,12 рублей.

#### 4.3.6 Формирование бюджета исследовательского проекта

Итоговая таблица формирования бюджета исследовательского проекта приведена ниже.

Таблица 36 – Расчет бюджета затрат исследовательской работы

Наименование	Сумма, руб.
Материальные затраты	798
Амортизационные отчисления	12450
Заработная плата руководителя ВКР	34893,6
Заработная плата исполнителя проекта	64802,4
Отчисления во внебюджетные фонды	30108,12
Бюджет затрат	143043,12

Согласно расчетам, бюджет затрат работы составляет 141811,72 рублей.

#### **Вывод:**

В данном разделе был выполнен анализ сильных и слабых сторон разработанной технологической схемы процесса синтеза метанола для реакторного блока «М – 750», выявление возможностей и опасностей для реализации на существующем предприятии, оценили конкурентоспособность разработки в сравнении с уже существующими разработками.

В результате выполненного анализа, можно сделать вывод, что разработка не уступает аналогам, поэтому является пригодной к исполнению.

## **5 Социальная ответственность**

Объектом исследования данной работы является реактор синтеза метилового спирта.

Сырьем для установки служит синтез – газ, получаемый на блоке паровой конверсии природного газа.

Дипломная работа выполнялась в аудитории 133, расположенной на первом этаже учебного корпуса номер 2 Томского политехнического университета. В аудитории находится 12 компьютеров. Экспериментальная часть бакалаврской работы осуществлялась на персональном компьютере. Рабочая зона представляет собой аудиторию, оборудованную системами отопления и кондиционирования воздуха. Освещение рабочего места комбинированное – сочетание естественного света из окон и искусственного.

### **5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности**

Основным нормативным документом, отражающим права и обязанности сотрудника и работодателя, является Федеральный закон «Об основах охраны труда в Российской Федерации» от 17.07.1999 N 181-ФЗ. Настоящий Федеральный закон устанавливает правовые основы регулирования отношений в области охраны труда и направлен на создание условий труда, соответствующих требованиям сохранения жизни и здоровья работников в процессе трудовой деятельности.

К основным нормативным документам также можно отнести Федеральный закон "Об обязательном социальном страховании от несчастных случаев на производстве и профессиональных заболеваний" от 24.07.1998 N 125-ФЗ. Данный ФЗ устанавливает в РФ правовые, экономические и организационные основы обязательного социального страхования от несчастных случаев на производстве и профессиональных заболеваний и определяет порядок возмещения вреда, причиненного жизни и здоровью работника при исполнении им обязанностей по трудовому

договору и в иных установленных настоящим Федеральным законом случаях.

Для реализации приведенных выше законов приняты Постановления Правительства РФ «О государственном надзоре и контроле за соблюдением законодательства РФ о труде и охране труда», «О службе охраны труда», «О Федеральной инспекции труда» и др.

Также одним из основных документов, устанавливающих государственные гарантии трудовых прав и свобод граждан является «Трудовой кодекс Российской Федерации» от 30.12.2001 N 197-ФЗ.

Основными задачами трудового законодательства являются создание необходимых правовых условий для достижения оптимального согласования интересов сторон трудовых отношений, интересов государства, а также правовое регулирование трудовых отношений и иных непосредственно связанных с ними отношений по:

- организации труда и управлению трудом;
- трудоустройству у данного работодателя;
- подготовке и дополнительному профессиональному образованию работников непосредственно у данного работодателя;
- социальному партнерству, ведению коллективных переговоров, заключению коллективных договоров и соглашений;
- участием работников и профессиональных союзов в установлении условий труда и применении трудового законодательства в предусмотренных законом случаях;
- материальной ответственности работодателей и работников в сфере труда;
- государственному контролю (надзору), профсоюзному контролю за соблюдением трудового законодательства (включая законодательство об охране труда) и иных нормативных правовых актов, содержащих нормы трудового права;
- разрешению трудовых споров;

- обязательному социальному страхованию в случаях, предусмотренных федеральными законами.

Рассмотрим более подробно организацию рабочего места сотрудника. Правильная организация рабочего места оказывает непосредственное влияние на производительность труда. Повышению трудовой деятельности способствует просторное хорошо проветриваемое помещение, в котором соблюден баланс освещения. Согласно гигиеническим нормам СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 помещение в целом и рабочее место должны быть освещены достаточно и равномерно. При оборудовании рабочей зоны необходимо также учесть, что яркий солнечный свет порождает блики на мониторе, следовательно, существует потребность в установке жалюзи.

Так как трудовая деятельность в данном случае непосредственно связана с работой на ЭВМ, необходимо соблюдать меры безопасности, направленные на сохранение полноценного зрения сотрудника:

- экран видеомонитора должен находиться от глаз пользователя на оптимальном расстоянии 600 – 700 мм, но не ближе 500 мм с учетом размеров алфавитно-цифровых знаков и символов;
- уровень глаз при вертикально расположенном экране должен приходиться на центр или  $2/3$  высоты экрана. Линия взора должна быть перпендикулярна центру экрана и оптимальное её отклонение от перпендикуляра, проходящего через центр экрана в вертикальной плоскости, не должно превышать 5 градусов, допустимое 10 градусов.

Для того, чтобы минимизировать последствия «сидячей» работы, необходимо оборудовать рабочее место подставкой для ног, имеющей ширину не менее 300 мм, глубину не менее 400 мм, регулировку по высоте в пределах до 150 мм и по углу наклона опорной поверхности подставки до 20 градусов.

## 5.2 Производственная безопасность

Производственная безопасность представляет собой систему организационных мероприятий и технических средств, уменьшающих вероятность воздействия на персонал опасных производственных факторов, вредных воздействий технологических процессов, энергии, средств, предметов, условий и режимов труда до приемлемого уровня. Необходимо выявить вредные и опасные производственные факторы, которые могут возникать при разработке и эксплуатации математической модели реактора синтеза метилового спирта. Выбор факторов производится с использованием ГОСТ 12.0.003-2015 «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация». Выявленные факторы перечислены в таблице 37.

Таблица 37 – Опасные и вредные факторы при моделировании процесса синтеза метанола

Наименование фактора	Этапы работ			Нормативные документы
	Разработка	Изготовление	Эксплуатация	
Отклонение показателей микроклимата	+	+	+	СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы
Статические физические перегрузки	+	+	+	СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы

Продолжение таблицы 37.

Нервно-психические перегрузки	+	+	+	СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы
Перегрузка зрительного аппарата	+	+	+	СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы
Повышенный уровень шума	+	+	+	СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы
Недостаточная освещенность рабочей зоны	+	+	+	СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы
Электрический ток	+	+	+	ГОСТ 12.1.038-82 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов.
Пожарная безопасность	+	+	+	СНиП 21-01-97* Пожарная безопасность зданий и сооружений



### 5.2.1 Отклонение показателей микроклимата

К метеорологическим факторам, влияющим на человека, относятся температура, влажность, скорость движения воздуха, так как эти факторы при длительном воздействии на работника оказывают психологическое и физическое влияние на его состояние в процессе работы.

В производственных помещениях, в которых основная работа осуществляется с использованием персональных электронных вычислительных машин, должны обеспечиваться оптимальные параметры микроклимата для категории работ 1а и 1б в соответствии с действующими санитарно-эпидемиологическими нормативами микроклимата производственных помещений.

Оптимальные значения показателей микроклимата на рабочем месте для помещений данных категорий приведены в таблице 38.

Таблица 38 – Оптимальные характеристики микроклимата

Период года	Категория работ по уровню энергозатрат, Вт	Температура воздуха, °С	Температура поверхностей, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	Iа (до 139)	22-24	21-25	60-40	0,1
	Iб (140-174)	21-23	20-24	60-40	0,1
Теплый	Iа (до 139)	23-25	22-26	60-40	0,1
	Iб (140-174)	22-24	21-25	60-40	0,1

С целью защиты сотрудника от воздействия данного вредного фактора предусмотрены системы вентиляции, кондиционирования и обогрева помещения. Также присутствуют установленные нормы проветривания рабочего места.

### 5.2.2 Статические физические перегрузки

Работа на ПЭВМ связана с длительным пребыванием сотрудника в сидячем положении, что приводит к физическим перегрузкам статического характера.

К требованиям СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 касательно оптимального устройства рабочего места и минимальной физической нагрузки можно отнести следующие требования:

- Конструкция рабочего стула (кресла) должна обеспечивать поддержание рациональной рабочей позы при работе на ПЭВМ, позволять изменять позу с целью снижения статического напряжения мышц шейно-плечевой области и спины для предупреждения развития утомления.
- Тип рабочего стула (кресла) следует выбирать с учетом роста пользователя, характера и продолжительности работы с ПЭВМ.
- Рабочий стул (кресло) должен быть подъемно-поворотным, регулируемым по высоте и углам наклона сиденья и спинки, а также расстоянию спинки от переднего края сиденья, при этом регулировка каждого параметра должна быть независимой, легко осуществляемой и иметь надежную фиксацию.
- Поверхность сиденья, спинки и других элементов стула (кресла) должна быть полумягкой, с нескользящим, слабо электризующимся и воздухопроницаемым покрытием, обеспечивающим легкую очистку от загрязнений.

### **5.2.3 Нервно-психические перегрузки**

Нервно – психические перегрузки при работе с персональным компьютером могут быть вызваны рядом факторов, среди которых: нарушение микроклимата, монотонность труда, низкое качество периферийных устройств, умственное и зрительное перенапряжение, вызванное информационной нагрузкой и т.д.

Для предотвращения данного рода перегрузок предусмотрены перерывы в работе. При трудовой деятельности за персональным компьютером требуется после каждого часа устанавливать перерывы. Эти перерывы нужно включать в общее рабочее время и не вычитать из продолжительности смены. Если продолжительность рабочего дня

составляет 8 часов, то сумма времени на перерывы составляет от 50 минут до 1,5 часа. Если рабочее время составляет 12 часов, то - 80 – 140 минут.

Регламентированные перерывы прописываются экспертами в картах спецоценки условий труда.

#### 5.2.4 Перегрузка зрительного аппарата

Работы с персональным компьютером непосредственно связаны с перегрузками зрительного аппарата, вызванными длительным сосредоточенным наблюдением и световыми нагрузками.

Для минимизации перегрузки зрительного аппарата необходимо учитывать нормы освещенности и расположение ПК.

#### 5.2.5 Повышенный уровень шума

Повышенный уровень шума связан с работой агрегатов персонального компьютера. В производственных помещениях при выполнении основных или вспомогательных работ с использованием ПЭВМ уровни шума на рабочих местах не должны превышать предельно допустимых значений, установленных для данных видов работ в соответствии с действующими санитарно-эпидемиологическими нормативами (таблица 39).

Таблица 39 – Допустимые значения уровней звукового давления в октавных полосах частот и уровня звука, создаваемого ПЭВМ

Уровни звукового давления в октавных полосах со среднегеометрическими частотами									Уровни звука в дБА
31,5 Гц	63 Гц	125 Гц	250 Гц	500 Гц	1000 Гц	2000 Гц	4000 Гц	8000 Гц	
86 дБ	71 дБ	61 дБ	54 дБ	49 дБ	45 дБ	42 дБ	40 дБ	38 дБ	50

Для уменьшения общего уровня шума шумящее оборудование (печатающие устройства, серверы и т.п.), уровни шума которого превышают нормативные, должно размещаться вне помещений с ПЭВМ.

### **5.2.6 Недостаточная освещенность рабочей зоны**

Данный вредный фактор возникает при неправильном комбинировании света в рабочей зоне. Как указано выше, недостаточная освещенность рабочей зоны оказывает негативное воздействие на зрительную систему.

Предусмотрены следующие нормы освещения при работе с ПК:

- Освещенность на поверхности стола в зоне размещения рабочего документа должна быть 300-500 лк. Освещение не должно создавать бликов на поверхности экрана. Освещенность поверхности экрана не должна быть более 300 лк.
- Следует ограничивать прямую блескость от источников освещения, при этом яркость светящихся поверхностей (окна, светильники и др.), находящихся в поле зрения, должна быть не более 200 кд/м<sup>2</sup>.
- Следует ограничивать неравномерность распределения яркости в поле зрения пользователя ПЭВМ, при этом соотношение яркости между рабочими поверхностями не должно превышать 3:1-5:1, а между рабочими поверхностями и поверхностями стен и оборудования 10:1.

Соблюдение данных требований способствует установлению светового баланса в рабочем помещении и минимизирует его воздействие на зрительный аппарат.

### **5.2.7 Электрический ток**

Источниками электрической опасности являются:

- оголенные части проводов или отсутствие изоляции;
- отсутствие заземления;
- замыкания;
- статическое напряжение.

От токоведущих частей электроустановок человека защищают изолирующие защитные средства. Они подразделяются на основные и дополнительные. Основными изолирующими средствами защиты

разрешается прикасаться к токоведущим частям электроустановок, имеющих рабочее напряжение до 1000 Вольт. В первую очередь, к таким защитным средствам относится слесарно-монтажный инструмент, снабженный изолирующими рукоятками – плоскогубцы, ножи, отвертки и т.п.

Электробезопасность работающего персонала и посторонних лиц должна обеспечиваться выполнением следующих мероприятий:

1. Соблюдение соответствующих расстояний до токоведущих частей;
2. Изоляция токопроводимых частей;
3. Применение блокировки аппаратов и ограждающих устройств для предотвращения ошибочных операций и доступа к токоведущим частям;
4. Использование предупреждающей сигнализации, надписей и плакатов;
5. Применение устройств для снижения напряженности электрических и магнитных полей до допустимых значений;
6. Использование средств защиты и приспособлений.

### **5.2.8 Пожарная безопасность**

Работа с персональными компьютерами связана с рисками возгорания электрического оборудования, в связи с чем в зданиях должны быть предусмотрены конструктивные, объемно-планировочные и инженерно-технические решения, обеспечивающие в случае пожара:

- возможность эвакуации людей независимо от их возраста и физического состояния наружу на прилегающую к зданию территорию (далее - наружу) до наступления угрозы их жизни и здоровью вследствие воздействия опасных факторов пожара;
- возможность спасения людей;
- возможность доступа личного состава пожарных подразделений и подачи средств пожаротушения к очагу пожара, а также проведения мероприятий по спасению людей и материальных ценностей;

- нераспространение пожара на рядом расположенные здания, в том числе при обрушении горящего здания;
- ограничение прямого и косвенного материального ущерба, включая содержимое здания и само здание, при экономически обоснованном соотношении величины ущерба и расходов на противопожарные мероприятия, пожарную охрану и ее техническое оснащение.

### **5.3 Экологическая безопасность**

В данном разделе рассматривается характер воздействия проектируемого решения на окружающую среду. Поскольку, со стороны экологической безопасности, суть работы заключается в использовании персонального компьютера, принтера, бумаги и других материальных ресурсов (ручек, карандашей и т.д.), следовательно, основное влияние на экологическую безопасность оказывают процессы их утилизации. Так, бумажные отходы оказывают влияние на литосферу. Целесообразным решением вопроса утилизации бумаги является сбор макулатуры с целью вторичной переработки.

Одним из основных ресурсов, необходимым при выполнении работ являются различные источники света. Аудитория, в которой осуществлялась разработка технологической схемы оснащена люминесцентными лампами, которые, согласно Постановлению Правительства РФ от 3 сентября 2010 г. N 681 «Об утверждении Правил обращения с отходами производства и потребления в части осветительных устройств, электрических ламп, ненадлежащие сбор, накопление, использование, обезвреживание, транспортирование и размещение которых может повлечь причинение вреда жизни, здоровью граждан, вреда животным, растениям и окружающей среде» необходимо утилизировать как ртутьсодержащие лампы.

Также значительное влияние на литосферу оказывает пластик, входящий в состав основных электронных устройств, используемых при выполнении работы.

Влияние проводимых работ на атмосферу и гидросферу минимально.

#### **5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях**

Наиболее вероятной ЧС при работе с персональным компьютером является пожар, так как в современных ЭВМ очень высокая плотность размещения элементов электронных схем, в непосредственной близости друг от друга располагаются соединительные провода и кабели, при протекании по ним электрического тока выделяется значительное количество теплоты, при этом возможно нарушение изоляции и возникновение возгорания.

В связи с этим, помещения, на которых используется компьютерная техника, по пожарной опасности относятся к категории пожароопасных «В».

При пожаре люди должны покинуть помещение согласно плану эвакуации.

В помещениях с компьютерной техникой, недопустимо применение воды и пены ввиду опасности повреждения или полного выхода из строя дорогостоящего электронного оборудования, в связи с этим для тушения пожаров необходимо применять углекислотные и порошковые огнетушители, которые обладают высокой скоростью тушения, большим временем действия, возможностью тушения электроустановок, высокой эффективностью борьбы с огнем. Воду разрешено применять только во вспомогательных помещениях.

Рабочее помещение должно быть оборудовано пожарными извещателями, которые позволяют оповестить персонал о пожаре.

В качестве пожарных извещателей устанавливаются дымовые фотоэлектрические извещатели. Эти устройства характеризуются высокой скоростью и надежностью срабатывания и работают на принципе рассеяния частицами дыма теплового излучения.

При работе с персональным компьютером возникновение других видов ЧС – маловероятно.

**Вывод:**

В данном разделе ВКР проведен анализ проекта с точки зрения социальной ответственности за моральные, общественные, экономические, экологические возможные негативные последствия. Работа была выполнена в соответствии с нормативными документами и требованиями.



## Заключение

В данной работе были рассмотрены физико-химические основы процесса синтеза метанола (термодинамика, кинетика, влияние параметров). Также в данной главе приведены разработанные до настоящего времени в России и за рубежом кинетические модели процесса. Рассмотрено влияние температуры, давления на процесс. Также были рассмотрены схемы низкотемпературного синтеза метанола.

Цель работы заключалась в усовершенствовании технологической схемы реакторного блока установки синтеза метанола путем отвода из реактора образовавшегося метанола, с целью смещения равновесия в сторону образования целевого продукта. Для этого в существующую технологическую схему после каждой катализаторной полки были добавлены узлы сепарации. Для каждой из 8 схем были рассчитаны значения концентраций метанола и воды в метаноле–сырце, а также расходов холодной воды и топливного газа.

Наиболее подходящей схемой была выбрана схема «1-2-4». Она обладает высоким выходом метанола (на 27,8 процентов выше исходной схемы). Концентрации метанола и воды в метаноле–сырце для данной схемы составили – 75,0 % и 24,2 % (при минимальном расходе синтез–газа на реактор). Расход холодной воды в теплообменники для данной схемы составил – 759,28 т/ч, а расход топливного газа для печи составил – 1,92 т/ч, что подтверждает экономичность данной схемы в сравнении с остальными.

Используемая в работе моделирующая программа позволяет изменять многие параметры реактора синтеза метанола, поэтому возможны дальнейшие исследования данной схемы с целью подбора оптимальных параметров работы реактора синтеза.

## Список использованной литературы

1. Итоги конференции «Метанол 2018» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://mplast-by.turbopages.org/s/mplast.by/novosti/2018-06-07-itogi-konferentsii-metanol-2018/>, свободный – (03.04.2020).
2. «BusinesStat» готовые обзоры рынков : «Анализ рынка метанола в России в 2014-2018 гг, прогноз на 2019-2023 гг».
3. Электронный Интернет-ресурс.  
[http://www.newchemistry.ru/letter.php?n\\_id=883](http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=883)
4. Караваев М.М., Мастеров А.П. Производство метанола. – М.:Химия, 1973. – 160 с.
5. Кузнецов В.Д., Шуб В.С., Темкин М.И. Кинетика синтеза метанола и гидролиза метанола на медьсодержащем катализаторе. 65 (1.Экспериментальные результаты) // Кинетика и катализ. – 1984. – Т. 25. – №3. – С. 606–613.
6. Новиков А.А. Прикладная кинетика процессов на основе синтез-газа. – Томск: Изд-во Том. ун-та, – 2001. – 156 с.
7. Караваев М.М., Леонов В.Е., Попов И.Г., Шепелев Е.Т. Технология синтетического метанола. – М.:Химия, 1984. – 240 с.
8. Шуб В.С., Кузнецов В.Д., Иванова Р.А., Снаговский Ю.С., Темкин М.И. Кинетика синтеза метанола на медьсодержащем катализаторе // Кинетика и катализ. – 1985. – Т. 26. – №2. – С. 349–355.
9. Рабочая инструкция № 39-01-p2, аппаратчику синтеза метанола 6, 5, 4 разряда отделения синтеза и перегонки производства метанола.
10. Шуб В.С., Кузнецов В.Д., Иванова Р.А., Снаговский Ю.С., Темкин М.И. Кинетика синтеза метанола на медьсодержащем катализаторе // Кинетика и катализ. – 1985. – Т. 26. – №2. – С. 349–355.
11. Электронный Интернет-ресурс. Реакторы для синтеза метанола при низком давлении. <http://e-him.ru/?page=dynamic&section=49&article=531>

12. K.M. V. Bussche and G.F. Froment, "A steady-state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst," J. Catal., 161, 1-10 (1996).
13. Francesco Lonis, Vittorio Tola, Giorgio Cau. "Renewable methanol production and use through reversible solid oxide cells and recycled CO<sub>2</sub> hydrogenation" Department of Mechanical, Chemical and Materials Engineering, University of Cagliari, Via Marengo 2, 09123 Cagliari, Italy (2019).
14. H.W. Lim, M. Park, S. Kang, H. Chae, J.W. Bae and K. Jun, "Modeling of the kinetics for methanol synthesis using Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalyst: Influence of carbon dioxide during hydrogenation," Ind. Eng. Chem. Res., 48(23), 10448-10455 (2009).
15. G. H. Graaf, P. J. J. M. Sijtsema, E. J. Stamhuist and G. E. H. Joostes "Chemical equilibria in methanol synthesis" Chem.Eng. Sci. 43(12), 3185 (1986).
16. Розовский А.Я., Лин Г.И. Теоретические основы процесса синтеза метанола. – М.:Химия, 1990. – 272 с.
17. Попок Е.В. Повышение эффективности промышленного синтеза метанола в аппаратах полочного типа с применением методов квантовой химии и математического моделирования: дис. ... канд. тех. наук: 05.17.08 / Попок Евгений Владимирович – Томск, 2012.- 22 с.
18. Федеральный закон от 17.07.1999 N 181-ФЗ "Об основах охраны труда в Российской Федерации" // Собрание законодательства РФ.
19. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы (с изменениями на 21 июня 2016 года). - М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003. – 56с.
20. ГОСТ 12.0.003-2015 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Опасные и вредные производственные факторы. Классификация. - М.: ИПК Издательство стандартов, 2017. – 16 с.

21. СанПиН 2.2.4.548-96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. - М.: Информационно-издательский центр Минздрава России, 1997. – 20с.
22. ТОО Р-45-084-01 «Типовая инструкция по охране труда при работе на ПК» от 02.07.2001 N 162
23. ГОСТ 12.1.038-82. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов (с Изменением N 1). - М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. - 7с.
24. СНиП 23-05-95\*. Естественное и искусственное освещение (с Изменением N 1). - М.: Госстрой России, ГУП ЦПП, 2003. – 107с.
25. ГОСТ 12.1.003-2014. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Шум. Общие требования безопасности. - М.: Стандартиформ, 2015. – 28с.
26. СНиП 21-01-97\*. Пожарная безопасность зданий и сооружений (с Изменениями N 1, 2). - М.: ГУП ЦПП, 2002. – 38с.
27. Федеральный закон от 28.12.2013 N 426-ФЗ "О специальной оценке условий труда" // Собрание законодательства РФ.