

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>Математическое моделирование синтеза метанола с учетом дезактивации катализатора</b>

УДК 661.721.4:519.876

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д6В	Соченков Кирилл Евгеньевич		

Руководитель ВКР

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

### КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

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

По разделу «Социальная ответственность»

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

### ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

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

**Результаты обучения по направлению  
18.03.01 «Химическая технология»**

<b>Код результата</b>	<b>Результат обучения (выпускник должен быть готов)</b>	<b>Требования ФГОС ВПО, критериев и/или заинтересованных сторон</b>
<b>Профессиональные компетенции</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 <i>новые</i> технологические процессы, проектировать и использовать новое оборудование химической технологии, <i>проектировать объекты химической технологии в контексте предприятия, общества и окружающей среды.</i>	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, <i>выводить на рынок новые материалы</i> , 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>Общекультурные компетенции</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>

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»

УТВЕРЖДАЮ:

Руководитель ООП

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Мойзес О.Е.

(Ф.И.О.)

### ЗАДАНИЕ

#### на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

**бакалаврской работы**

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
<b>2Д6В</b>	<b>Соченков Кирилл Евгеньевич</b>

Тема работы:

**Математическое моделирование синтеза метанола с учетом дезактивации катализатора**

Утверждена приказом директора (дата, номер)

**153-53/с от 01.06.2020 г.**

Срок сдачи студентом выполненной работы:

**03 июня 2020 г.**

### ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

#### Исходные данные к работе

*(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).*

Данные для расчета расхода метанола и воды, скорости дезактивации катализатора на

Unisim Design для расчета газожидкостного равновесия.

Таблица 1. Технологические параметры для расчета на программе

№	Параметр	Значение
1.	Расход газа на 1 реактор, тыс. нм <sup>3</sup> /час	1100-2200
2.	Температура сырья на 1ую полку, °С	210-230
3.	Температура байпасных потоков, °С	55-65
4.	Давление в реакторе, МПа	7,1-8,7
5.	Относительное распределение потоков по полкам реактора (об. %)	61/13/13/13

Таблица 2. 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 № 1	3	2	82,4	0,9	10,9	0,012	0,07	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. Современные катализаторы синтеза метанола. Дезактивация катализаторов синтеза метанола.</li> <li>3) Математическое моделирование синтеза метанола. Примеры математических моделей.</li> <li>4) Цели и задачи работы. Функционирование катализатора для синтеза метанола на установке М-750 в условиях повышения расхода сырья на установку.</li> <li>5) Характеристика объекта исследования — установки синтеза метанола «М-750».</li> <li>6) Характеристика компьютерной программы моделирования синтеза метанола, разработанной в ТПУ. Характеристика компьютерной программы для расчета газожидкостного равновесия — UniSim Design.</li> <li>7) Исследование увеличения расхода метанола при увеличении давления и расхода сырья в реактор. Исследование увеличения расхода метанола при увеличении температуры и расхода сырья в реактор. Исследование дезактивации катализатора синтеза метанола при увеличении расхода сырья в реактор.</li> <li>8) Моделирование технологической схемы узлов сепарации и ректификации установки М – 750 в программе UniSim Design. Анализ технологической схемы узлов сепарации и ректификации установки М – 750 в программе UniSim Design.</li> <li>9) Моделирование технологической схемы компрессии конвертированного газа установки М – 750 в программе UniSim Design. Анализ технологической схемы компрессии конвертированного газа установки М – 750 в программе UniSim Design.</li> <li>10) Обсуждение результатов: изменение расхода метанола в условиях повышения расхода сырья; скорость дезактивации катализатора и ее зависимость от расхода сырья в реактор и т.д.</li> <li>11) Раздел «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение».</li> <li>12) Раздел «Социальная ответственность».</li> <li>13) 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 или аналог).</li> <li>2) Относительное увеличение расхода метанола при увеличении расхода сырья в реактор при разных давлении и температуре.</li> <li>3) Технологические параметры ректификационных колонн установки разделения метанола-сырца при изменении расхода синтез-газа.</li> <li>4) Изменение активности катализатора на полках реактора по мере работы установки в течение длительного времени.</li> <li>5) Изменение технологических параметров компрессоров и воздушных холодильников схемы при изменении расхода синтез-газа.</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, к.т.н., доцент ОСГН</p>
<p><b>«Социальная ответственность»</b></p>	<p>Сечин А.И, к.т.н., ассистент ООД</p>
<p><b>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</b></p>	
<p>—</p>	
<p><b>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</b></p>	<p><b>02 марта 2020 г.</b></p>

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. Современные катализаторы синтеза метанола. Математическое моделирование синтеза метанола. Примеры математических моделей.	15
07.04.2020 г.	Цели и задачи работы. Функционирование катализатора для синтеза метанола на установке М-750 в условиях повышения расхода сырья на установку. Характеристика объекта исследования — установки синтеза метанола «М-750». Характеристика компьютерной программы моделирования синтеза метанола, разработанной в ТПУ. Характеристика компьютерной программы UniSim Design.	20
30.04.2020 г.	Обсуждение результатов. Исследование увеличения расхода метанола при увеличении давления и расхода сырья в реактор. Исследование увеличения расхода метанола при увеличении температуры и расхода сырья в реактор. Моделирование технологической схемы узлов сепарации и ректификации установки М – 750 в программе UniSim Design. Анализ технологической схемы узлов сепарации и ректификации установки М – 750. Моделирование технологической схемы компрессии конвертированного газа установки М – 750 в программе UniSim Design. Анализ технологической схемы компрессии конвертированного газа.	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>Соченков Кирилл Евгеньевич</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, РЕСУРСООБЪЕДИНЕНИЕ И  
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
2Д6В	Соченков Кирилл Евгеньевич

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

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

1. Стоимость ресурсов исследования: материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Стоимость выполняемых работ, материальных ресурсов, согласно применяемой техники и технологии, в соответствии с рыночными ценами. Оклады в соответствии с окладами сотрудников «НИ ТПУ»
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	- районный коэффициент- 1,3; - коэффициент дополнительной заработной платы – 0,12 - норма амортизации - 25%.
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	В соответствии с налоговым кодексом Российской Федерации. Отчисления во внебюджетные фонды – 30,2 %

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

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

**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

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

--

**Задание выдал консультант:**

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

**Задание принял к исполнению студент:**

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
2Д6В	Соченков Кирилл Евгеньевич		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА  
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
2Д6В	Соченков Кирилл Евгеньевич

<b>Школа</b>	<b>ИШПР</b>	<b>Отделение (НОЦ)</b>	<b>ОХИ</b>
<b>Уровень образования</b>	Бакалавриат	<b>Направление/специальность</b>	Химическая технология

Тема ВКР:

<b>Математическое моделирование синтеза метанола с учетом дезактивации катализатора</b>	
<b>Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:</b>	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	<p><b>Объект исследования</b> – установка синтеза метанола М – 750.</p> <p><b>Методика исследования</b> – моделирование и анализ процесса синтеза метанола.</p> <p><b>Рабочая зона</b> - компьютерный класс, технологическая зона.</p> <p><b>Область применения</b> – предприятия синтеза метанола.</p>
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
<b>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</b>	- Обеспечение безопасности на рабочем месте;
<p><b>2. Производственная безопасность:</b></p> <p><b>2.1 Анализ вредных факторов на рабочем месте:</b></p> <p><b>2.2 Анализ опасных факторов:</b></p>	<p>Вредные факторы:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Утечка вредных веществ</li> <li>2. Повышенный уровень шума</li> <li>3. Воздействие вибрации</li> <li>4. Отклонение параметров микроклимата в помещении</li> <li>5. Недостаточная освещенность рабочей зоны</li> <li>5. Электромагнитное излучение</li> </ol> <p>Опасные факторы:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека</li> <li>2. Сосуды под высоким давлением</li> <li>3. Движущиеся механизмы</li> </ol>
<b>3. Экологическая безопасность:</b>	1. Загрязнение атмосферы, гидросферы и литосферы.
<b>4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</b>	Вероятность возникновения возгорания на установке М – 750

<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>
Ассистент кафедры ЭБЖ	Сечин Андрей Александрович			

**Задание принял к исполнению студент:**

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
2Д6В	Соченков Кирилл Евгеньевич		



## Реферат

Выпускная квалификационная работа содержит 95 страниц, 9 рисунков, 45 таблицу, 27 источников.

Ключевые слова: метанол, математическая модель, моделирование, синтез-газ, катализатор.

Объектом исследования является установка синтеза метанола М – 750 ООО «Сибметахим».

Цель работы – исследование параметров (режимов) работы агрегата синтеза метанола М – 750 ООО “Сибметахим”, в ходе повышения расхода синтез-газа от 2200 до 4400 тыс. нм<sup>3</sup>/час с применением математической модели синтеза метанола и специализированной программы для расчета газожидкостного равновесия.

Область применения: на предприятиях синтеза метанола, где процесс синтеза метанола реализован на агрегате М – 750.

Экономическая значимость работы заключается в увеличении производительности установки синтеза метанола почти в 2 раза без конструктивных изменений агрегата М – 750.

## Оглавление

Введение.....	13
1 Обзор литературы.....	16
1.1 Физико-химические основы процесса синтеза метанола.....	16
1.1.1 Влияние состава газа на равновесную концентрацию продуктов реакции.....	18
1.1.2 Влияние температуры на равновесную концентрацию продукта реакции.....	19
1.1.3 Влияние давления на равновесные концентрации метанола	19
1.2 Современные низкотемпературные катализаторы.....	20
1.2.1 Катализаторы фирмы «Johnson Matthey Catalysts».....	21
1.2.2 Катализаторы фирмы «Sud-Chemie» AG.....	21
1.2.3 Катализаторы фирмы «Haldor Topsoe».....	23
1.2.4 Производство катализаторов синтеза метанола в СНГ.....	23
1.3 Дезактивация катализаторов синтеза метанола.....	25
1.4 Математическое моделирование синтеза метанола.....	26
1.4.1 Модели синтеза метанола.....	26
2 Объект и методы исследования.....	43
2.1 Характеристика исследования – агрегата синтеза метанола М – 750 .....	43
2.2 Характеристика компьютерной программы моделирования синтеза метанола, разработанной в ТПУ.....	49
2.3 Характеристика компьютерной программы для расчета жидкофазного равновесия – UniSim Design. ....	51
3 Практическая часть.....	52
3.1 Исследование увеличения расхода метанола при увеличении давления и расхода сырья в реактор.....	52
3.2 Исследование увеличения расхода метанола при увеличении температуры и расхода сырья в реактор.....	53

3.3	Исследование дезактивации катализатора синтеза метанола при увеличении расхода сырья в реактор .....	54
3.4	Моделирование технологической схемы узлов сепарации и ректификации установки М – 750 в программе UniSim Design .....	55
3.5	Анализ технологической схемы узлов сепарации и ректификации установки М – 750 в программе UniSim Design .....	56
3.6	Моделирование технологической схемы компрессии конвертированного газа установки М – 750 в программе UniSim Design .....	60
3.7	Анализ технологической схемы компрессии конвертированного газа установки М – 750 в программе UniSim Design .....	62
4	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение ...	67
4.1	Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	67
4.1.1	Потенциальные потребители результатов исследования .....	67
4.1.2	Анализ конкурентных технических решений .....	68
4.1.3	SWOT-анализ .....	70
4.2	Планирование проекта.....	72
4.3	Бюджет исследования.....	75
4.3.1	Расчет материальных затрат.....	75
4.3.2	Расчет затрат на специальное оборудование.....	76
4.3.3	Основная заработная плата исполнителей темы.....	77
4.3.4	Дополнительная заработная плата исполнителей темы .....	77
4.3.5	Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления) .....	78
4.3.6	Формирование бюджета исследовательского проекта .....	78
5	Социальная ответственность .....	80
5.1	Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.	80
5.2	Производственная безопасность.....	81
5.2.1	Анализ вредных факторов на рабочем месте .....	82

5.2.2 Анализ опасных факторов.....	87
5.3 Экологическая безопасность.....	89
5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях .....	90
Заключение.....	92
Список литературы .....	93

## Введение

Метанол является одним из актуальных по масштабам производства и по значению органическим соединением, выпускаемым химической промышленностью.

В начале 21 века в мире значительно выросла потребность в метаноле. Это обуславливается расширением области применения метанола в качестве сырья в химической промышленности [1].

Помимо использования метанола в качестве сырья, также метанол используется непосредственно как продукт, например, в газовой промышленности для предотвращения образования газовых гидратов.

В связи с увеличением спроса на метанол, создаются установки крупной единичной мощности и улучшаются действующие [2].

В 21 веке более интенсивно развиваются исследования по поиску новых областей применения метилового спирта для получения большого числа химических веществ из сырья не нефтяного происхождения. Это позволит не только обеспечить потребности природного хозяйства в необходимых продуктах, но и также позволит получить химической промышленности малую долю независимости от нефти и роста цен на её добычу.

На сегодняшний день в России метанол является основным сырьём для синтеза формальдегида (примерно 45% от всего объема производимого метанола), метиламина (~8%), диметилтерефталата (~4%), пентаэритрита и метилметакрилата (менее 3%) [3].

В мире большинство комплексов по производству метанола располагаются в районах богатых углеводородным сырьем, где после получения метиловый спирт транспортируется или перерабатывается на месте в другой продукт. Именно такая особенность химической промышленности метанола и послужила причиной создания завода по производству метанола на территории Томской области.

Предприятия по выпуску метанола (АО «Аммоний», ПАО «Метафракс», ООО ОХК «Щекиноазот», ПАО «Акрон», ООО «Томет») в зависимости от вида используемого сырья были размещены в экономически выгодных регионах страны. Наиболее дешёвым способом метанол синтезируется при использовании в качестве сырья природного газа. Это и стимулирует перевод многих предприятий метанола на природный газ [4].

В России по итогам 2017 г. суммарная мощность по выпуску метанола составила 4,17 млн. т. Производственная мощность в последние годы увеличилась за счет ввода новых установок («Аммоний»), и за счет улучшения действующих («Метафракс»). Потребности внутреннего рынка РФ полностью закрываются собственными производственными ресурсами. Основными отечественными потребителями метилового спирта являются заводы в Новосибирске, Кемерово, Нижнем Тагиле, Тобольске и в Омске. Также предприятия, которые входят в структуру компании «Газпрома» в Новом Уренгое, Надыме и в Сургуте. По итогам 2017 г. потребление метанола в РФ выросло на 8% и составило 2,39 млн. т.

Доля экспорта в 2017 г. составляет 1,68 млн. т (40,3% от общего объема производства). Основными потребителями отечественного метанола являются: Финляндия, Польша, Турция.

Целью данной работы является исследование параметров (режимов) работы агрегата синтеза метанола ООО «Сибметакхим» М – 750, в ходе повышения расхода синтез-газа от 2200 до 4400 тыс. нм<sup>3</sup>/час с применением математической модели синтеза метанола и специализированной программы для расчета газожидкостного равновесия.

Для достижения данной цели были проведены расчеты на компьютерной программе процесса синтеза метанола и исследованы:

- 1) Зависимость увеличения расхода метанола при увеличении давления и расхода сырья в реактор синтеза метанола.
- 2) Зависимость увеличения расхода метанола при увеличении температуры и расхода сырья в реактор.

3) Исследование активности катализатора при увеличении расхода сырья в реактор.

Также, для достижения цели были проведены расчеты в программе UniSim Design, в которой были исследованы:

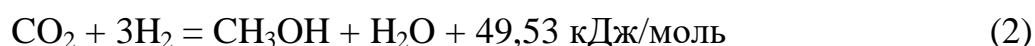
1) Влияние увеличения расхода синтез-газа на технологические параметры узлов сепарации и ректификации агрегата М – 750.

2) Влияние увеличения расхода синтез-газа на технологические параметры узла компрессии конвертированного газа агрегата М – 750.

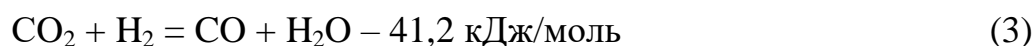
# 1 Обзор литературы

## 1.1 Физико-химические основы процесса синтеза метанола

Основные реакции, предшествующие образованию метанола это – реакции взаимодействия оксида углерода и диоксида углерода с водородом. Как и большинство реакций гидрирования, эти реакции обратимы и экзотермичны [5].



Положительный тепловой эффект реакции будет уменьшаться с уменьшением температуры и давления. Помимо экзотермических реакций в синтезе метанола имеет место и эндотермическая реакция взаимодействия оксида углерода с водородом.



Существует ряд популярных уравнений для расчета константы равновесия для реакции (1):

уравнение Темкина—Чередниченко:

$$\text{Lg}K_p = \frac{3971}{T} - 7,492 \cdot \text{Lg}T + 0,00177 \cdot T - 0,311 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 9,218 \quad (4)$$

уравнение Фроста:

$$\text{Lg}K_p = \frac{3925}{T} - 9,84 \cdot \text{Lg}T + 0,00347 \cdot T + 14,8 \quad (8)$$

Уравнение (5) было разработано с учетом того, что пары молекул метанола могут иметь молекулы - ассоциаты, которые оказывают влияние на константу равновесия взаимодействия диоксида углерода и водорода.

С развитием инструментальных методов и вычислительной техники, определение констант равновесия реакций синтеза метанола, можно осуществить не только с помощью теоретических методов, но и за счет экспериментальных методов. Например, для реакции (1) была определена константа равновесия (6) на действующем реакторе с применением катализатора СНМ-1 при атмосферном давлении. Значения, полученные



экспериментальным методом, с достаточной точностью совпали с расчетными значениями, которые были получены из термодинамического уравнения реакции (1). Для расчета констант равновесия при повышенном давлении (уже мало идеальных газы) применяют метод с приведенными переменными, которые характеризуют критическое состояние газа.

$$LgK_p = \frac{3749}{T} - 9,283 \cdot LgT + 3,15 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4,26 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 13,814 \quad (6)$$

Для расчета констант равновесия реакции (2) существует уравнение (7):

$$LgK_p = \frac{1582}{T} - 8,764 \cdot LgT + 3,11 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,93 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 15,09 \quad (7)$$

Как и во многих химических процессах, синтез метанола протекает в присутствии инертных веществ, которые могут смещать равновесие продукта. Инертные вещества (аргон, азот, метан) на равновесный выход метанола влияют через парциальные давления. Помимо инертных веществ особое влияние на химическое равновесие оказывает и диоксид углерода. Именно поэтому в термодинамических расчетах синтеза метанола необходимо вести наблюдение изменения концентрации инертных веществ и диоксида углерода.

Существует зависимость концентрации насыщенных паров метанола от температуры и давления:

$$LgC_{CH_3OH} = 6,542 - \frac{1874,1}{T} - LgP_o \quad (8)$$

где  $C_{CH_3OH}$  — концентрация паров метанола в газе, % (об.);  $P_o$  — общее давление в системе, МПа;  $T$  — температура, К.

Если концентрация метанола, рассчитанная по этой зависимости, будет меньше равновесной концентрации метанола, то возможно конденсация паров метанола.

Ввиду отсутствия в настоящее время методики расчета летучести компонентов в сложных газовых смесях, близких по составу к промышленным, летучести компонентов определяют обычно по графикам и таблицам Ньютона [3].

Данные по равновесию реакций синтеза метанола определены для промышленных процессов на высокотемпературных и низкотемпературных катализаторах. Также определено влияние состава газа, температуры и давления на равновесный выход метанола и воды.

### **1.1.1 Влияние состава газа на равновесную концентрацию продуктов реакции**

Главной характеристикой состава синтез-газа является соотношение  $H_2$  :  $CO$ , которое будет различным в зависимости от метода и сырья при котором был получен газ. Например, при получении неочищенного синтез-газа из природного газа соотношение  $H_2$  :  $CO$  будет равным примерно 2 : 1, а при получении того неочищенного синтез-газа из угля соотношение  $H_2$  :  $CO$  будет равным примерно 1 : 1.

С повышением соотношения  $H_2$  :  $CO$  степени превращения оксида и диоксида углерода возрастают, причем для  $CO$  более интенсивно.

Концентрация диоксида углерода в равновесной смеси так же, как и концентрация метанола, проходит через максимум. При снижении соотношения  $H_2$  :  $CO$  степень превращения оксидов углерода в метанол уменьшается, а степень превращения водорода увеличивается.

Инертные компоненты также оказывают не малое воздействие на равновесную концентрацию метанола, т.к. при повышении их концентраций уменьшается парциальные давления основных реагирующих компонентов и, следовательно, их летучесть. Поэтому при увеличении концентрации инертных компонентов в сырье, равновесная концентрация метанола уменьшается – это характерно как для цинк–хромовых (высокотемпературных), так и для медьсодержащих (низкотемпературных) катализаторов. Вместе с равновесной концентрацией метанола уменьшается и равновесная концентрация воды, причем равновесная концентрация метанола уменьшается интенсивнее с повышением концентрации инертных компонентов [6].

### 1.1.2 Влияние температуры на равновесную концентрацию продукта реакции

Суммарный тепловой эффект реакций синтеза метанола экзотермический, поэтому повышение температуры в реакционной среде будет приводить к уменьшению равновесной концентрации метанола. Причем для низкотемпературного синтеза при 4,9 МПа снижение будет более интенсивное при температуре выше 240°C. При данных условиях равновесный выход воды проходит через минимум, а диоксида углерода, напротив, через максимум. Для высокотемпературного синтеза при давлении 29,4 МПа равновесная концентрация метанола снижается более интенсивно при температурах выше 340°C.

### 1.1.3 Влияние давления на равновесные концентрации метанола

В целом, исходя из реакций (1), (2) и (3) синтез метанола протекает с уменьшением объема, поэтому повышение давление в реакционной зоне будет увеличивать глубину переработки оксида и диоксида углерода.

При повышении давления от 4,9 до 49,0 МПа в интервале температур 200 – 400°C равновесный выход метанола увеличивается. Причем для низкотемпературного синтеза (200 – 260°C) приемлемые равновесные выходы метанола достигаются в диапазоне 4,9 – 19,6 МПа, а для высокотемпературного синтеза (300 – 400°C) — в диапазоне 20 – 40 МПа. При дальнейшем росте давления  $P > 20$  МПа (низкотемпературный синтез) и  $P > 40$  МПа (высокотемпературный синтез) равновесная концентрация метанола увеличивается незначительно [3].

Равновесная концентрация воды так же, как и метанола, с ростом давления повышается. Причем повышение соотношения  $H_2 : CO$  в исходном газе при прочих равных условиях способствует значительно большему выходу воды по сравнению с метанолом.

**Вывод:** таким образом, для получения высоких равновесных концентраций метанола и достижения высоких степеней превращения

оксидов углерода и водорода предпочтительно поддерживать низкие температуры, давление в диапазоне 5 – 19,6 МПа (низкотемпературный синтез) и в диапазоне 20 – 40 МПа (высокотемпературный синтез). Содержание инертных веществ в синтез-газе должно быть минимальным.

На практике, как правило, параметры процессов устанавливаются исходя не только из теоретических предпосылок, но и из-за экономических соображений. Чаще всего случается так, что в реальных процессах обоснование с точки зрения термодинамических предпосылок, может оказаться очень не выгодным с точки зрения экономических соображений.

## **1.2 Современные низкотемпературные катализаторы**

Использование катализаторов в химической промышленности позволяет повысить активность протекания химических реакций при гораздо меньших энергетических затратах процесса. Так, например, конверсию природного газа без катализатора целесообразно проводить при температуре ~1400°C, а с катализатором ~800°C.

В метанольной промышленности в 1923 году впервые синтез метанола был осуществлен на цинк-хромовом (высокотемпературном) катализаторе. Катализатор использовался при больших температурах (300 – 400°C) и давлениях (24 – 40 МПа) процесса, при этом активность его была не высока. Тогда в начале 20 века не было конкурентно способных аналогов катализатора синтеза метанола, поэтому данный катализатор без особых изменений просуществовал в метанольной промышленности порядка 40 лет.

В течение этого времени было огромное количество попыток создать новый или модернизировать старый катализатор, но попытки были безуспешны вплоть до 1966 года, когда был получен медно-цинковый (низкотемпературный) катализатор, который обладал большей активностью чем цинк-хромовый (высокотемпературный) катализатор уже при температуре менее 300°C и давлении 4 – 10 МПа.

С приходом цинк-хромового (низкотемпературного) катализатора пришла новая эра низкотемпературной промышленности синтеза метанола, в которой в последние годы стали разрабатываться и производиться все более и более совершенные катализаторы. Рассмотрим актуальные низкотемпературные катализаторы метанольной промышленности.

### **1.2.1 Катализаторы фирмы «Johnson Matthey Catalysts»**

Катализаторы компании «Johnson Matthey» серии «Katalco-51» нашли широкое применения в мировой практике синтеза метанола. В состав таких катализаторов помимо обычного носителя  $ZnO-Al_2O_3$  входит и оксид магния (MgO), который способствует распределению и закреплению атомов меди на поверхности катализатора. Таким образом, катализаторы серии «Katalco-51» имеют повышенную активность на последних этапах своей службы.

Например, на действующей установке мощностью 2000 тонн в сутки после 4-х лет использования катализатора, его активность была повышена на 25%. На последних этапах эксплуатации, по сравнению с большинством других существующих катализаторов, производительность на этом катализаторе выше примерно на 3,5% [7].

Катализаторы фирмы «Johnson Matthey» активно применяются на 3-х крупнейших российских производствах метанола - ОАО «Метанол» (Томск), ОАО «Метафракс» (Губаха), ОАО «Тольяттиазот». Также катализаторы применялись на ПАО «Акрон» (Новгород).

### **1.2.2 Катализаторы фирмы «Sud-Chemie» AG**

Катализаторы фирмы «Sud-Chemie» AG характеризуются лучшей селективностью, длительным сроком службы, наилучшими эксплуатационными показателями.

Не так давно был разработан новый катализатор С 79-7 GL, сочетающий в себе длительный срок службы с высокой активностью (до 7 лет) и высокую селективность. Ниже представлены результаты его эксплуатации на заводе в Аль-Джубраиле. (Рис. 1).

## Производительность катализатора С 79–7 GL

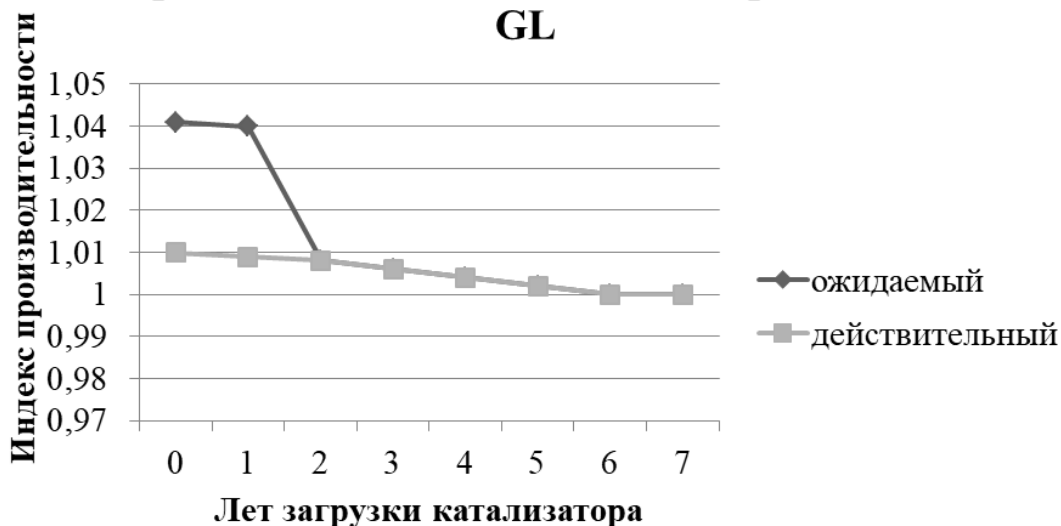


Рисунок 1 – Характеристики работы катализатора С 79–7 GL

На рисунке 1 сравнивается прогнозируемый индекс производительности метанола с действительным. Снижение индекса производительности объяснялось главным образом колебаниями в составе исходного газа, которые сглаживались с повышением содержания инертных компонентов. Прогнозируемая эффективность в данном случае очень хорошая: 95% на 7 лет. Обычно ресурс стойкости катализаторов метанола варьируются между 4 и 6 годами.

При синтезе метанола образуется некоторое количество побочных продуктов, главные из которых – этанол, высшие спирты и ацетон. В данном отношении катализатор значительно превзошел прогнозы.

Несмотря на то, что гарантированный срок службы равняется 5 годам, однако ожидаемый ресурс стойкости достигает 7 лет. Катализатор показал очень высокую активность при старте, а сравнительно быстрая деактивация, которая часто встречается у катализаторов метанола, в данном случае не наблюдалась.

В России катализаторы С 79–5 GL и С 79–6 GL активно применяются на ОАО «Акрон» (Великий Новгород).

### **1.2.3 Катализаторы фирмы «Haldor Topsoe»**

Компанией были разработаны и выпущены катализатор синтеза метанола МК–101 (1984 г.) и более новый и совершенный катализатор МК–121 (1999 г.) [7].

Катализатор МК–101 имеет высокую и стабильную каталитическую активность, что обеспечивает оптимальную эффективность использования углеводородного сырья. Он также обладает высокой селективностью. Рекомендуемый диапазон рабочих температур для него составляет 205 – 310°С. Возможно также кратковременное воздействие высоких температур вплоть до 350°С. Катализатор разработан для рабочих давлений 40 – 120 кг/см<sup>2</sup>, но ими не ограничен.

Термическое старение и агломерация катализатора приводит к медленному естественному снижению каталитической активности. Этот процесс проявляется в наибольшей степени в первый год эксплуатации, после которого катализатор становится стабильным.

Ожидаемый срок службы катализатора МК–101 составляет 3 – 6 лет в зависимости от конструкции агрегата и установленного объема катализатора. В 1999 году компанией был разработан катализатор синтеза метанола МК–121. Данный катализатор обладает на 10% большей активностью, большей стабильностью активности, а также большей селективностью (примерно на 15%), чем МК–101.

В России катализаторы компании использовались на ОАО «Акрон» (Новгород).

### **1.2.4 Производство катализаторов синтеза метанола в СНГ**

В странах СНГ существует по крайней мере три производства катализаторов синтеза метанола. Самое крупное из них располагается в Украине на Северодонецком ГПП «Объединения Азот», где выпускали цинк-хромовые катализаторы СМС–4 (Северодонецкий метанольный среднетемпературный) и медь-цинк-хромовые катализаторы СМС–5.

Катализатор СМС–4 цинк–хромовый,  $ZnCr_2O_3 \cdot 3ZnO$ , негорючий темно-зеленый порошок. Химический состав: 65%  $ZnO$ , 31%  $Cr_2O_3$ , 1%  $H_2O$ , 3% графит.

Катализатор СМС–4 выпускается в невосстановленном или восстановленном виде в форме цилиндрических таблеток.

На Чирчикском ПО «Электрохимпром» (Узбекистан) производили медь-цинк-алюминиевые катализаторы соосажденно–смешанного типа СНМ–1 (Северодонецкий низкотемпературный метанольный). Химический состав невосстановленного образца следующий: 52 – 54%  $CuO$ , 26 – 28%  $ZnO$ , 5 – 6%  $Al_2O_3$ , насыпная масса 1,3 – 1,5  $кг/м^3$ , удельная поверхность 80 – 90  $м^2/г$ , пористость ~ 50% [7].

На заводе Новомосковского НИАП (Россия, Тульская обл.) выпускали медьцинкхромалюминиевые катализаторы ДВ–8–1 и ДВ–8–2. Этот тип катализаторов уже не производится.

Данные типы катализаторов были ориентированы по большей части на высокотемпературные производства, число которых стремительно уменьшалось, т.к. полученный высокотемпературным синтезом метанол был плохого качества.

Спустя время на заводе Новомосковского НИАП началось производство катализаторов СНМ–У (Северодонецкий низкотемпературный метанольный универсальный), которые не уступали западные катализаторам в активности, селективности и цене. Его активно используют на заводах в Северодонецке, Щекино, Новомосковске, Гродно и на установке компании «АХЕМА» в Литве. Это единственный отечественный катализатор синтеза метанола, имеющий перспективы на рынке СНГ.

В заключение можно сказать, что все перечисленные катализаторы имеют свои плюсы и минусы. Однако, наиболее рациональным в использовании, а также распространенным катализатором является катализатор – СНМ–У [8]. Но, к сожалению, с развитием технологий, даже



такой универсальный катализатор скоро найдет свою замену в синтезе метанола.

### **1.3 Дезактивация катализаторов синтеза метанола**

Дезактивация катализатора бывает обратимая и необратимая. При обратимой дезактивации происходит блокирование активных центров катализатора полимерными образованиями или углеводородными отложениями. Доступ к активным центрам катализатора можно восстановить с помощью регенерации, как правило, путем окисления кислородом. При необратимой дезактивации катализатор не подлежит регенерации, т.к. изменяется уже химическая (отравление) или физическая (спекание) структура катализатора [7].

Уменьшение активности катализатора (дезактивация), как правило, приводит к ужесточению условий протекания процесса. В реальных процессах синтеза метанола уменьшение активности катализатора компенсируют повышением температуры сырья, поступающего в катализаторный слой.

Перед подачей в реактор синтез-газ не должен содержать вредные вещества, которые могут навредить катализатору. Катализаторы синтеза метанола подвергаются отравлению тяжелыми и щелочными металлами, мышьяком или хлором в свободной форме или в виде сложных соединений. Именно поэтому синтез-газ еще на стадии получения его из природного газа очищается от вредных веществ.

Основная причина дезактивации низкотемпературных катализаторов синтеза метанола может быть связана с разрушением активных центров (Zn-Si-центров) катализатора, под воздействием температуры [9]. Активность низкотемпературных катализаторов синтеза метанола уменьшается тем быстрее, чем выше температура среды, в которой они работают. Поэтому на начальных этапах работы катализатора, синтез метанола стараются проводить при наименьшей температуре.

Деактивация катализатора не редко характеризуется производительностью реактора. Когда производительность реактора становится не рациональной для предприятия, то катализатор регенерируют либо меняют на новый. Средний срок службы низкотемпературных катализаторов синтеза метанола варьируется от 4 до 6 лет.

#### **1.4 Математическое моделирование синтеза метанола**

Математическое моделирование – это метод исследования реальных процессов и явлений с помощью математических моделей.

Математические модели позволяют, например, прогнозировать, улучшать или вычислять значения параметров при заданных других параметрах процесса.

В зависимости от детерминированного или эмпирического подхода, математические модели могут быть представлены линейными, нелинейными или дифференциальными уравнениями. Решение дифференциальных уравнений, как правило, производят с помощью методов Эйлера или Рунге-Куты.

Главной задачей математического моделирования является создание модели, которая будет адекватно описывать рассматриваемый процесс.

Для любого химического процесса одной из главной составляющей математической модели является кинетическая часть, в которой, как правило, самым сложным этапом является определение кинетических закономерностей, а именно определение скоростей химических реакций.

##### **1.4.1 Модели синтеза метанола**

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

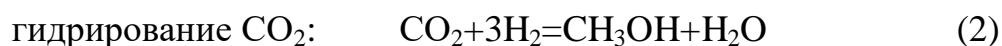
Первая модель в этом разделе – модель от авторов [10], представленная в 1996 году.

Условия моделирования:

- 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).

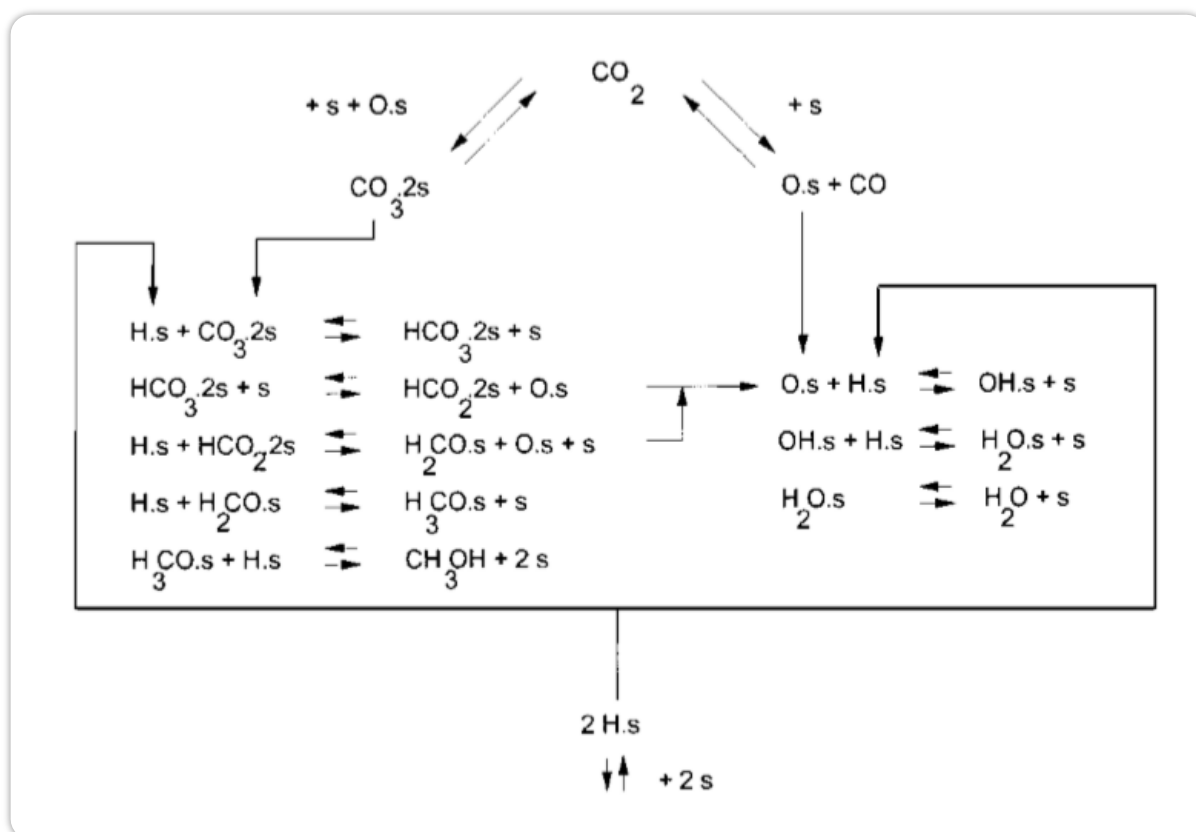
В работе авторы, основываясь на результатах ученых Г.С. Чинчина и А.Я. Розовского, предположили, что углерод для метанола берется в основном из CO<sub>2</sub>.

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 2. Все стадии протекают на медной фазе, как H<sub>2</sub>, так и CO<sub>2</sub> адсорбируются диссоциативно на поверхности меди.

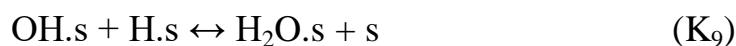
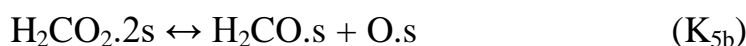
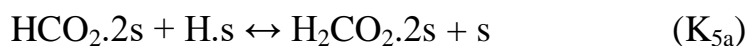
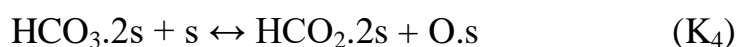
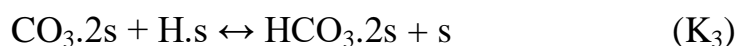
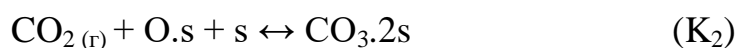
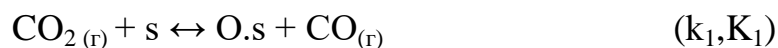
Окислительной адсорбции CO<sub>2</sub> на металлической меди способствуют следы поверхностного кислорода или щелочи.



## Рисунок 2 – Механизм синтеза метанола

На окисленной поверхности меди карбонатные структуры образуются при дальнейшей адсорбции  $\text{CO}_2$ . Эти карбонаты быстро гидрируются, сначала в бикарбонатные структуры, а затем в формиат меди, формальдегид, метоксигруппы и, наконец, метанол. На двух стадиях гидрирования  $\text{CO}_2$  в метанол поверхностный кислород выделяется из молекулы. Этот вид также гидрируется доступными атомами водорода, образуя гидроксильные группы и впоследствии 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:

$$1 = \frac{C_s}{C_t} + \frac{C_{O.s}}{C_t} + \frac{C_{H_2O.s}}{C_t} + \frac{C_{HCO_2.2s}}{C_t} + \frac{C_{CO_3.2s}}{C_t} + \frac{C_{H.s}}{C_t} \quad (9)$$

Следует отметить, что в своей модели авторы [10] не учитывали концентрации адсорбированных частиц бикарбоната, формальдегида, метанола и гидроксила, поскольку их концентрация незначительна в условиях реакции.

В итоге в работе [10] были получены следующие выражения для скорости синтеза метанола и реакции обратного сдвига водяного газа.

$$r_{MeOH} = \frac{k'_{5a} K'_2 K'_3 K'_4 K_{H_2} p_{CO_2} p_{H_2} [1 - (1/K^*) (p_{H_2O} p_{CH_3OH} / p_{H_2}^3 p_{CO_2})]}{(1 + (K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2}) (p_{H_2O} / p_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O}})} \quad (10)$$

$$r_{RWGS} = \frac{k'_1 p_{CO_2} [1 - K_3^* (\frac{p_{H_2O} p_{CO}}{p_{CO_2} p_{H_2}})]}{1 + \frac{K_{H_2O}}{K_8 K_9 K_{H_2}} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O}}} \quad (11)$$

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

Значения  $K_1^*$  и  $K_3^*$  были взяты из другой модели автора [11].

$$\log_{10} K_1^* = \frac{3066}{T} - 10,592$$

$$\log_{10} 1/K_3^* = \frac{-2073}{T} + 2,029 \quad (12)$$

где,  $K_1^*$  и  $K_3^*$  – константы равновесия.

Кинетические константы для модели рассчитываются по уравнению Аррениуса (13). Также кинетические константы представлены в другой работе [12], где также используется модель авторов [10].

$$K(i) = A(i) \exp\left(\frac{B(i)}{RT}\right), \quad (13)$$

где коэффициенты  $B(i)$  и  $A(i)$  приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Значения кинетических параметров

Кинетические параметры	Коэффициенты	Численные значения коэффициентов
$\sqrt{K_{H2}}$	A	0,499
	B	17197
$K_{H2O}$	A	$6,62 \cdot 10^{-11}$
	B	124119
$\frac{K_{H2O}}{K_8 K_9 K_{H2}}$	A	3453,38
	B	–
$K'_{5a} K'_2 K_3 K_4 K_{H2}$	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 в целом на лабораторном реакторе, параметры которого представлены в таблице 4.

Таблица 4 – 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)	$2,8 \cdot 10^{-5}$
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.

Следующая модель синтеза метанола была разработана в 2009 году [13].

Условия моделирования:

- 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: CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>: (соотношение H<sub>2</sub>/CO = 2);
- Расход синтез газа: 4000 мл/Г<sub>кат</sub>·ч;

**Выбор катализатора.** 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> (61,5/31,5/3,4/3,6).

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 5 – Результаты эксперимента для выбора катализатора [13]

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 5 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.

**Разработка модели.** В своей модели авторы работы помимо трех основных реакций синтеза метанола (1), (2), (3) также использовали реакцию образования диметилового эфира (14).



Для определения скоростей реакций авторы работы представили реакции (1), (2), (3) и (14), как элементарные стадии (таблица 6), где используются активные центры s<sub>1</sub>, s<sub>2</sub>, s<sub>3</sub>, причем s<sub>1</sub> и s<sub>3</sub> это разные активные центры для адсорбции CO и CO<sub>2</sub>. соответственно. Символ «s<sub>1</sub>» обозначает Cu<sup>1+</sup>, а Cu<sup>0</sup> обозначается символом «s<sub>3</sub>». А символ «s<sub>2</sub>» обозначает адсорбцию водорода и воды на активных центрах Zn.

Таблица 6 – Элементарные стадии синтеза метанола

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



Продолжение таблицы 6

Реакция гидрирования CO <sub>2</sub>	$\text{CO}_2 \cdot \text{s}_3 + \text{H} \cdot \text{s}_2 \leftrightarrow \text{HCO}_2 \cdot \text{s}_3 + \text{s}_2$ $\text{HCO}_2 \cdot \text{s}_3 + \text{H} \cdot \text{s}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_2 \cdot \text{s}_3 + \text{s}_2$ $\text{H}_2\text{CO}_2 \cdot \text{s}_3 + \text{H} \cdot \text{s}_2 \leftrightarrow \text{H}_3\text{CO}_2 \cdot \text{s}_3 + \text{s}_2$ $\text{H}_3\text{CO}_2 \cdot \text{s}_3 + \text{H} \cdot \text{s}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO} \cdot \text{s}_3 + \text{H}_2\text{O} \cdot \text{s}_2$ $\text{H}_2\text{CO} \cdot \text{s}_3 + \text{H} \cdot \text{s}_2 \leftrightarrow \text{H}_3\text{CO} \cdot \text{s}_3 + \text{s}_2$ $\text{H}_3\text{CO} \cdot \text{s}_3 + \text{H} \cdot \text{s}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{s}_1 + \text{s}_2$
---	---

Реакция образования диметилового эфира включена в модель, потому что экспериментальные результаты для конверсии CO<sub>2</sub> показывают отрицательные значения при некоторых условиях. В случае, когда реакция образования диметилового эфира исключена, CO<sub>2</sub> генерируется реакцией (3), скорость которой зависит от количества H<sub>2</sub>O, полученного реакцией (2). В результате количество генерируемого CO<sub>2</sub> 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.

В таблице 7 представлены скорости реакций (1), (2), (3) и (14), построенные на основе элементарных стадий синтеза метанола.

Таблица 7 – 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	$r_B = \frac{k_B K_{CO_2} K_{H_2} K_{CH,WGS} (P_{CO_2} P_{H_2} - P_{CO} P_{H_2O} / K_{PB})}{(1 + K_{CO} P_{CO})(1 + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O})(1 + K_{CO_2} P_{CO_2})}$

Продолжение таблицы 7

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	$r_C = \frac{k_C K_{CO_2} K_{H_2}^2 K_{CH,CO_2} (P_{CO_2} P_{H_2}^3 - P_{CH_3OH} P_{H_2O} / K_{PC}) / P_{H_2}}{(1 + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O})(1 + K_{CO_2} P_{CO_2})}$
	C5	$r_C = \frac{k_C K_{CO_2} K_{H_2}^{2.5} K_{CH,CO_2} (P_{CO_2} P_{H_2}^3 - P_{CH_3OH} P_{H_2O} / K_{PC}) / P_{H_2}^{0.5}}{(1 + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O})(1 + K_{CO_2} P_{CO_2})}$
	C6	$r_C = \frac{k_C K_{CO_2} K_{H_2}^3 K_{CH,CO_2} (P_{CO_2} P_{H_2}^3 - P_{CH_3OH} P_{H_2O} / K_{PC})}{(1 + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O})(1 + K_{CO_2} P_{CO_2})}$
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, которые можно использовать как модель.

Для того чтобы подобрать модель, которая наилучшим образом будет описывать процесс синтеза метанола, авторы работы [13] 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 8).

Таблица 8 – Модель A4B2C1 для синтеза метанола

A4	$r_A = \frac{k_A K_{CO} K_{H_2}^2 K_{CH,CO} (P_{CO} P_{H_2}^2 - P_{CH_3OH} / K_{PA})}{(1 + K_{CO} P_{CO})(1 + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O})}$
B2	$r_B = \frac{k_B K_{CO_2} K_{H_2} K_{CH,WGS} (P_{CO_2} P_{H_2} - P_{CO} P_{H_2O} / K_{PB})}{(1 + K_{CO} P_{CO})(1 + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O})(1 + K_{CO_2} P_{CO_2})}$

Продолжение таблицы 8

С1	$r_C = \frac{k_C K_{CO_2} K_{H_2}^{0,5} (P_{CO_2} P_{H_2}^3 - P_{CH_3OH} P_{H_2O} / K_{PC}) / P_{H_2}^{2,5}}{(1 + K_{H_2}^{0,5} P_{H_2}^{0,5} + K_{H_2O} P_{H_2O})(1 + K_{CO_2} P_{CO_2})}$
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:

$$k_A = 1,16 \cdot 10^{-9} \exp\left[-\frac{7,01 \cdot 10^3}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{523}\right)\right] \quad \ln K_{PA} = \frac{9,8438 \cdot 10^4}{RT} - 29,07$$

$$k_B = 2,82 \cdot 10^{-5} \exp\left[-\frac{2,70 \cdot 10^2}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{523}\right)\right] \quad \ln K_{PB} = \frac{-4,3939 \cdot 10^4}{RT} + 5,639$$

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

$$k_{DMЭ} = 2,51 \cdot 10^{11} \exp\left[-\frac{6,45 \cdot 10^5}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{523}\right)\right] \quad K_{DMЭ} = 0,106 \exp\left(\frac{2,1858 \cdot 10^4}{RT}\right)$$

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

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

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

Следующая модель была разработана Г.Х. Графом в 1986 году [11].

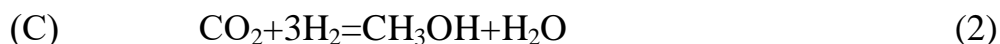
Условия моделирования модели синтеза метанола:

- 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 9).

Таблица 9 – Сырье для моделирования модели [11]

№	Состав сырья			$P, \text{МПа}$	$T, \text{K}$	$\phi_v \cdot 10^3 / W, \frac{\text{M}^3}{\text{с} \cdot \text{кг}}$
	$y_{\text{CO}}$	$y_{\text{CO}_2}$	$y_{\text{H}_2}$			
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		483,5 499,3	0,3-7 0,1-6
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:



Т.к. 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  $s_1$  адсорбируются CO и CO<sub>2</sub>, в то время как на  $s_2$  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 10).

Таблица 10 – Элементарные стадии синтеза метанола [11]

Поверхностные реакции	Номер элементарной стадии	Элементарные стадии
Реакция гидрирования CO (А)	A1 A2 A3 A4	$\text{COs}_1 + \text{Hs}_2 \leftrightarrow \text{HCOs}_1 + \text{s}_2$ $\text{HCOs}_1 + \text{Hs}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{COs}_1 + \text{s}_2$ $\text{H}_2\text{COs}_1 + \text{Hs}_2 \leftrightarrow \text{H}_3\text{COs}_1 + \text{s}_2$ $\text{H}_3\text{COs}_1 + \text{Hs}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{s}_1 + \text{s}_2$
Реакция конверсии водяного газа (В)	B1 B2	$\text{CO}_2\text{s}_1 + \text{Hs}_2 \leftrightarrow \text{HCO}_2\text{s}_1 + \text{s}_2$ $\text{HCO}_2\text{s}_1 + \text{Hs}_2 \leftrightarrow \text{COs}_1 + \text{H}_2\text{Os}_2$

Продолжение таблицы 10

Реакция гидрирования CO <sub>2</sub> (С)	C1	CO <sub>2</sub> s <sub>1</sub> + Hs <sub>2</sub> ↔ HCO <sub>2</sub> s <sub>1</sub> + s <sub>2</sub>
	C2	HCO <sub>2</sub> s <sub>1</sub> + Hs <sub>2</sub> ↔ H <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> s <sub>1</sub> + s <sub>2</sub>
	C3	H <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> s <sub>1</sub> + Hs <sub>2</sub> ↔ H <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> s <sub>1</sub> + s <sub>2</sub>
	C4	H <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> s <sub>1</sub> + Hs <sub>2</sub> ↔ H <sub>2</sub> COs <sub>1</sub> + H <sub>2</sub> Os <sub>2</sub>
	C5	H <sub>2</sub> COs <sub>1</sub> + Hs <sub>2</sub> ↔ H <sub>3</sub> COs <sub>1</sub> + s <sub>2</sub>
	C6	H <sub>3</sub> COs <sub>1</sub> + Hs <sub>2</sub> ↔ CH <sub>3</sub> OH + s <sub>1</sub> + s <sub>2</sub>

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:

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

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

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

Так как все элементарные реакции включают s<sub>1</sub> и s<sub>2</sub>, 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 11).

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.

Таблица 11 – Выражения движущей силы для каждой элементарной стадии

[11]

Элементарные стадии реакций (2), (8), (1)	Выражения движущей силы
A1	$f_{CO}f_{H_2}^{0,5} - f_{CH_3OH} / (f_{H_2}^{1,5}K_{p1}^0)$
A2	$f_{CO}f_{H_2} - f_{CH_3OH} / (f_{H_2}K_{p1}^0)$
A3	$f_{CO}f_{H_2}^{1,5} - f_{CH_3OH} / (f_{H_2}^{0,5}K_{p1}^0)$
A4	$f_{CO}f_{H_2}^2 - f_{CH_3OH} / K_{p1}^0$
B1	$f_{CO_2}f_{H_2}^{0,5} - f_{CO}f_{H_2O} / (f_{H_2}^{0,5}K_{p2}^0)$
B2	$f_{CO_2}f_{H_2} - f_{CO}f_{H_2O} / K_{p2}^0$
C1	$f_{CO}f_{H_2}^{0,5} - f_{CH_3OH}f_{H_2O} / (f_{H_2}^{2,5}K_{p3}^0)$
C2	$f_{CO}f_{H_2} - f_{CH_3OH}f_{H_2O} / (f_{H_2}^2K_{p3}^0)$
C3	$f_{CO}f_{H_2}^{1,5} - f_{CH_3OH}f_{H_2O} / (f_{H_2}^{1,5}K_{p3}^0)$
C4	$f_{CO}f_{H_2}^2 - f_{CH_3OH}f_{H_2O} / (f_{H_2}K_{p3}^0)$
C5	$f_{CO}f_{H_2}^{2,5} / f_{H_2O} - f_{CH_3OH} / (f_{H_2}^{0,5}K_{p3}^0)$
C6	$f_{CO}f_{H_2}^3 / f_{H_2O} - f_{CH_3OH} / K_{p3}^0$

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 13, в сочетании с результатами, приведенными в таблице 12, мы приходим к выводу, что наилучшей кинетической моделью является А3В2С3.

Таблица 12 – Испытание моделей на  $\chi^2$  тест [11]

Кинетическая модель	$(r_{CH_3OH})'$ , %	$(r_{H_2O})'$ , %
A3B1C2	7,9	28,7
A3B1C3	6,4	26,8
A3B2C3	6,4	24,2

Таблица 13 – Относительная каталитическая активность по отношению к метанолу и воде [11]

Кинетическая модель	Активность кат. для метанола	Активность кат. для воды
A3B1C2	1,45±0,27	1,75±0,30
A3B1C3	1,34±0,05	1,38±0,07
A3B2C3	1,36±0,04	1,35±0,05

Модель **A3B2C3** наиболее точно подходит для описания процесса синтеза, что подтверждает оценка по критерию Бартлетта и по относительной активности катализатора по отношению к метанолу и воде.

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

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

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

В ходе исследования автора были получены следующие значения констант:

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

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

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

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

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

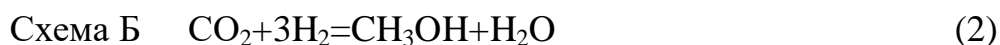
$$K_{H_2O} / k_{H_2}^{0,5} = (4,13 \pm 1,51) \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(\frac{-104,500 \pm 1100}{RT}\right)$$

Следующая модель была разработана отечественным ученым А.Я. Розовским в 1990 году [14].

Условия моделирования модели синтеза метанола:

- 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).

**Выбор схемы превращений:** Розовский, в своей работе приводит две схемы образования метанола. Главным различием в этих двух схемах является вопрос “какой из оксидов СО или СО<sub>2</sub> является предшественником метанола?”.



Чтобы ответить на этот вопрос Розовский в своей работе [5] проводит 2 эксперимента.

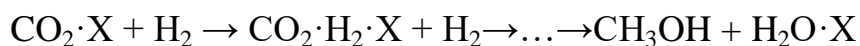
В первом эксперименте результаты показали, что скорость синтеза метанола растет при увеличении времени контакта (от 1 млн ч<sup>-1</sup>) при составе исходной смеси без содержания СО. Это говорит о том, что данный результат полностью соответствует схеме Б, т.к. в данной схеме метанол образуется из СО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

На основе реакций 2 и 15 Розовский в своей работе вывел кинетические модели для синтеза метанола (16) и конверсии CO в CO<sub>2</sub> (17).

$$W_M = \frac{k_4 P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} \left( 1 - \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_M P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^3} \right)}{P_{\text{CO}_2} + \frac{K_2}{K_1} P_{\text{H}_2\text{O}} + K_2 P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (16)$$

$$W_K = \frac{k_3 P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} \left( 1 - \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{K_K P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}} \right)}{P_{\text{CO}_2} + \frac{K_2}{K_1} P_{\text{H}_2\text{O}} + K_2 P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (17)$$

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

**Вывод:** Существует огромное количество моделей, но в данной работе приведены только те, которые удалось найти в литературе в полном и раскрытом состоянии.

Главной особенностью каждой представленной модели является то, что у учёных различные представления о механизме протекания синтеза метанола, а именно представления о том, что может влиять на скорость синтеза метанола. Каждый автор, основываясь на определенных особенностях синтеза метанола, представляет свою модель, которая не противоречит этой особенности.

Например, автор модели [10] в своей работе представляет все поверхностные механизмы, связанные с синтезом метанола, как механизмы протекающие только на медной фазе. В модели автора [11] поверхностные реакции синтеза метанола автор рассматривает на активных центрах не только меди, но уже и цинка. А в более новой модели автора [13] поверхностный механизм представляется сразу на трех активных центрах

катализатора (Cu, Zn и ZnO). Несмотря на это все три модели хорошо описывают процесс синтеза метанола на катализаторе одно типа. Как показывает литература, механизм процесса синтеза метанола еще не изучен до конца и между учёным возникают разногласия, которые проявляются в критике.

Например, в работе [14] автор критикует перечень реакций образования метанола модели автора [11]. Критика возникает из-за того, что автор модели [11] представляет синтез метанола из CO и CO<sub>2</sub>, а автор [14] представляет обратные сведения из литературных источников, где принимается метод меченых атомов.

В модели автора [11] по мнению автора [14] существует множество разногласий со стороны кинетических и термодинамических особенностей. Данная модель больше подходит как эмпирическая модель, что также подчеркивается в работе [14].

В модели автора [13] в механизме синтеза метанола так же участвует реакция гидрирования водорода, что противоречит высказываниям автора [14].

Популярна среди авторов модель [11], т.к. модель учитывает образование метанола как из CO, так и из CO<sub>2</sub>, что делает модель универсальной в подходе к описанию процесса синтеза метанола. Также из таблицы 10 видно, что модель обладает невысокой погрешностью как для скорости накопления метанола, так и для скорости накопления воды (6,4% и 24,2% соответственно). Еще одной немало важной особенностью модели Граафа является то, что она учитывает торможение водой при описании кинетики синтеза CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>.

## 2 Объект и методы исследования

### 2.1 Характеристика исследования – агрегата синтеза метанола М – 750

Промышленным объектом исследования является узел реакторного блока, узлы ректификации и сепарации метанола агрегата “М – 750” ООО “Сибметакхим”. На рисунке 3 представлена принципиальная схема узла реакторного блока, узлов ректификации и сепарации метанола агрегата М – 750.

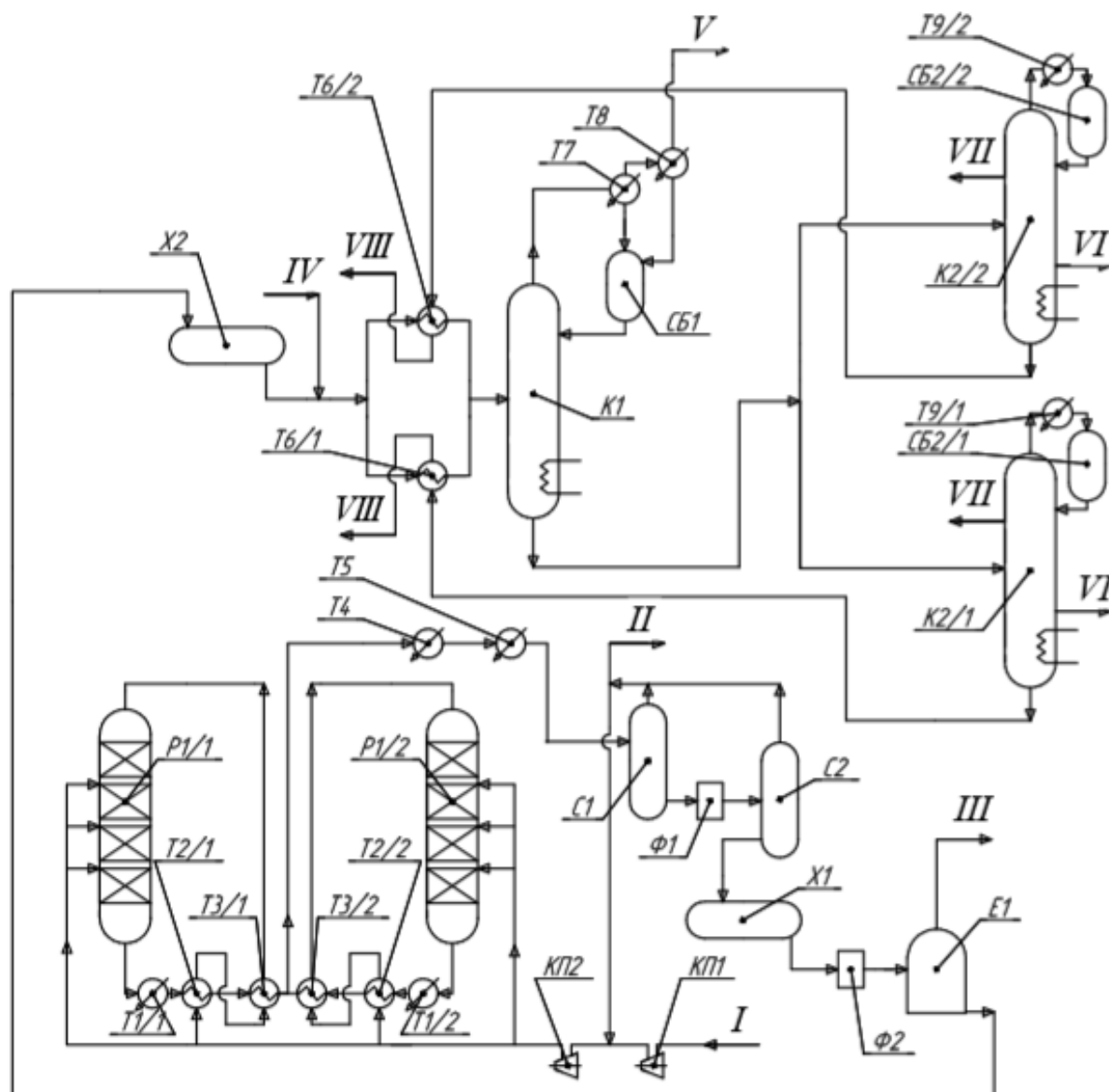


Рисунок 3 – Принципиальная схема реакторного блока, узлов ректификации и сепарации метанола агрегата М – 750

Обозначения позиций: КП1, КП2 – компрессоры; T1/1,2, T2/1,2, T3/1,2, T4, T5, T6/1,2, T7, T8, T9/1,2 – теплообменники; P1/1,2 – реакторы синтеза

метанола; С1, С2 – сепараторы; Ф1, Ф2 – фильтры; Х1, Х2 – резервуары хранения метанола; Е1 – расширительный сосуд; СБ1, СБ2/1,2 – сборники флегмы; К1 – ректификационная колонна отделения легких фракций; К2/1,2 – основные ректификационные колонны.

Обозначения основных потоков: I – синтез-газ; II – продувочные газы; III – газы десорбции из расширительного сосуда; IV – раствор гидроксида натрия; V – легкие фракции; VI – фракция метанол-масло-вода; VII – метанол-ректификат; VIII – кубовый остаток колонн К2/1,2.

Синтез-газ I компрессором КП1 подаётся в линию циркуляционного газа на всас циркуляционного компрессора КП2. После циркуляционного компрессора газ с давлением не более 8,7 МПа и температурой от 55 до 70°C, распределяется на два потока и направляется в реактора синтеза метанола Р1/1,2. Циркуляционный газ нагревается в теплообменниках Т2/1,2 до температуры не менее 120°C, затем нагревается в теплообменниках Т3/1,2 до температуры от 210 до 240°C.

В зависимости от режима работы установки паровой конверсии и качественного состава природного газа, состав циркуляционного газа может меняться. В таблице 14 представлен качественный состав циркуляционного газа.

Таблица 14 – Качественный состав циркуляционного газа, объёмная доля, %

СО	СО <sub>2</sub>	Н <sub>2</sub>	Н <sub>2</sub>	СН <sub>4</sub>	Метанол
от 0,1 до 10,0	от 2,0 до 15,0	от 75,0 до 85,0	от 1,0 до 2,0	от 0,1 до 14,0	от 0,002 до 0,5

Реакторы синтеза метанола агрегата М – 750 представляют собой цилиндрические аппараты диаметром 4,38 м и высотой 17,5 м. В данных реакторах есть 4 полки, на которых расположен низкотемпературный Zn-Cu-Al катализатор синтеза метанола. На первые полки поступает разогретый от 210 до 240°C циркуляционный газ, а на три остальных дополнительно поступают “холодные” байпасы с температурой от 55 до 70°C, делается это для того, чтобы катализатор на трех последних полках не перегревался т.к.

реакции синтеза метанола в сумме дают экзотермический эффект. Расход газа подаваемого по “холодным” байпасам не должен превышать 60 % от общей газовой нагрузки реактора. Режим работы реакторов синтеза метанола представлен в таблице 15.

Таблица 15 – Режим работы реакторов синтеза метанола P1/1,2

Слой катализатора	Температура, °С	Давление, МПа
На выходе с 1 слоя катализатора	от 240 до 285	от 4,0 до 8,5
На входе в 2 – 4 слои катализатора	от 210 до 250	
На выходе из 2 – 4 слоёв катализатора	от 240 до 290	

Продуктовая смесь выходит из реакторов синтеза метанола P1/1,2 с температурой от 240 до 290°С. Затем проходит через каскад теплообменников T1/1,2, T2/1,2, T3/1,2 и объединяется в один поток с температурой от 105 до 110°С. Далее этот поток проходит через воздушный холодильник-конденсатор T4, охлаждаясь до 60°С, затем газожидкостная смесь поступает в водяной холодильник T5 и охлаждается до температуры не более 45°С.

После охлаждения и конденсации газожидкостная смесь поступает в сепараторы C1, C2, где происходит отделение несконденсированных газов от метанола-сырца, который затем поступает в резервуар хранения метанола X1. Циркуляционный газ, выходящий из сепараторов C1, C2 смешивается со свежим синтез-газом и поступает на всас циркуляционного компрессора КП2. Продувочные газы II, которые отделяются от циркуляционных газ, необходимы для стабилизации давления в цикле синтеза метанола, и для отдувки инертных газов, которые могут накапливаться в циркуляционном газе.

Отделившийся метанол-сырец в сепараторах C1, C2 очищается от механических примесей в фильтрах Ф1 и Ф2.

Из резервуара хранения метанола X1, метанол-ректификат поступает в расширительный сосуд E1, в котором из метанола-ректификата десорбируются растворенные газы. Газы десорбции III из расширительного сосуда далее отправляются в отделение конверсии природного газа в

качестве топлива для горелок печи конверсии. Метанол-ректификат далее поступает в резервуар хранения Х2.

Из резервуара хранения, метанол-ректификат отправляется на узел ректификации метанола-сырца. Ректификация необходима, потому что метанол-сырец содержит в себе множество компонентов, которые ухудшают качество конечного продукта – метанола. К таким компонентам относятся сложные эфиры простых и жирных кислот, различные кетоны, этанол, высшие спирты и растворенные газы.

Узел ректификации метанола состоит из двух стадий:

- стадия отгонки легких фракций;
- стадия основной ректификации.

На первой стадии ректификации происходит отделение от метанола-сырца легколетучих компонентов таких как: диметиловый эфир; растворенные газы CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>.

На второй основной стадии ректификации происходит отделение метанола-ректификата от фракции метанол-масло-вода и от воды с содержанием метанола с массовой долей 0,02%.

Перед подачей метанола-сырца в ректификационную колонну К1 в метанол-сырец добавляется раствор натриевой щелочи IV для нейтрализации избыточной кислотности. Затем, предварительно разделившись на два потока, метанол-сырец нагревается в теплообменниках Т6/1,2 до 59°C и поступает на одну из питающих тарелок №36 или №40 колонны К1. Режим работы колонны К1 представлен в таблице 16.

Таблица 16 – Режим работы колонны отгонки легких фракций К1

Показатели	Температура, °С	Давление избыточное, кПа
Верх колонны	от 71 до 79	от 25 до 90
Низ колонны	от 80 до 88	от 80 до 100

Пары восходящие с верха колонны с температурой не более 79°C конденсируются в двух последовательных конденсаторах Т7, Т8. Газообразные не сконденсировавшиеся легкие фракции V с температурой

40°C отправляются в отделение конверсии природного газ в качестве топлива для горелок печи конверсии. Образовавшаяся флегма из конденсаторов Т7, Т8 собирается в сборнике флегмы СБ1, затем с температурой примерно 79°C подается в колонну К1 на 48 тарелку в качестве орошения.

Метанол-сырец из куба колонны К1 с температурой 86°C, предварительно разделившись на два потока, подаётся к двум колоннам основной ректификации К2/1,2 на 26 питательную тарелку. Режим работы колонны К2 представлен в таблице 17.

Таблица 17 – Режим работы колонны основной ректификации К2

Показатели	Температура, °С	Давление избыточное, кПа
Верх колонны	от 71 до 78	от 25 до 85
Низ колонны	от 120 до 125	не более 125

Восходящие пары колонн К2/1,2 конденсируются в конденсаторах Т9/1,2 и скапливаются в сборниках метанола СБ2/1,2, откуда уже сконденсировавшийся метанол подаётся в качестве флегмы на 83 тарелки колонн К2/1,2.

Метанол-ректификат VII выводится из колонн К2/1,2 с одной из тарелок 81 или 79 с температурой от 76 до 77°C. Из кубов колонн К2/1,2 выводится кубовый остаток VIII, который отдаёт своё тепло в теплообменниках Т6/1,2 и отправляется на биологическую очистку.

С нижних частей колонн К2/1,2 с тарелок 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 или 20 отбирается фракция метанол-масло-вода.

В метаноле-ректификате содержание этанола не должно превышать массовой доли более 0,001%.

В данной дипломной работе, помимо узла реакторного блока, узлов сепарации и ректификации исследуется также узел компрессии конвертированного газа.

На рисунке 4 представлена принципиальная схема узла компрессии конвертированного газа агрегата М – 750.

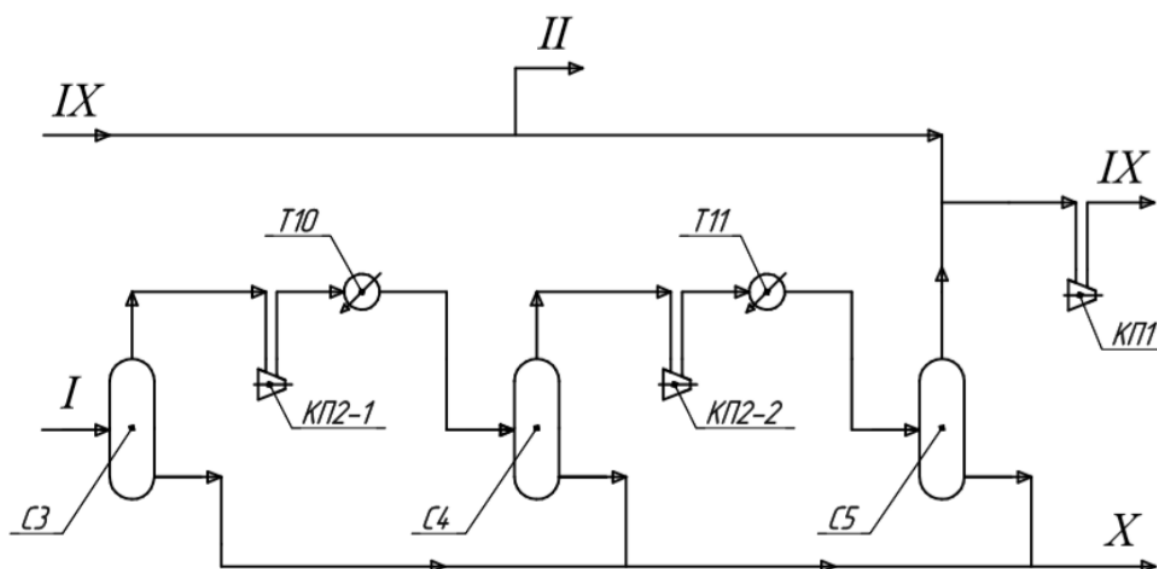


Рисунок 4 – Принципиальная схема узла компрессии конвертированного газа агрегата М – 750

Обозначения позиций: КП1, КП2-1, КП2-2 – компрессоры (КП1 – одноступенчатый, КП2-1 и КП2-2 – двухступенчатый); С3, С4, С5 – сепараторы; Т10, Т11 – воздушные холодильники.

Обозначения основных потоков: I – синтез-газ (конвертированный газ); II – продувочные газы; IX – циркуляционный газ; X – газовый конденсат.

Поток синтез-газа I с температурой от 20 до 60°C и давлением от 1,2 до 1,8 МПа поступает в сепаратор С3, где отделяется газовый конденсат X. Качественный состав синтез-газа на компремирование представлен в таблице 18.

Таблица 18 – Качественный состав синтез-газа, мольные доли, %

СО	СО <sub>2</sub>	Н <sub>2</sub>	Ν <sub>2</sub>	СН <sub>4</sub>	Метанол
от 13,0 до 17,0	от 6,0 до 9,0	от 70,0 до 78,0	от 0,1 до 1,0	от 0,5 до 4,5	от 0,002 до 0,5

Затем, газ поступает в двухступенчатый компрессор КП2-1 и КП2-2. Синтез-газ на всасе первой ступени компрессора КП2-1 с давления от 1,4 до 1,6 МПа сжимается до давления от 2,0 до 3,8 МПа. На всасе второй ступени компрессора КП2-2 газ с давления от 2,0 до 3,8 сжимается до давления от 4,0 до 8,1 МПа. Температура газа после первой и второй ступени не должна превышать 160 и 175°C соответственно.



После каждой ступени сжатия синтез-газ охлаждается в холодильниках Т10, Т11 до температуры от 10 до 60°C, а выделившийся при этом газовый конденсат отделяется в сепараторах С4, С5.

Затем компремированный синтез-газ после сепаратора С5 смешивается с циркуляционным газом IX (температура которого от 30 до 50°C) и поступает на всас компрессора КП1 с давлением не более 7,65 МПа. После компрессора КП1 циркуляционный газ IX с давлением от 4,0 до 8,7 МПа и температурой от 45 до 70°C подаётся в реактора синтеза метанола.

На линии циркуляционного газ IX стоит клапан, через который сбрасываются необходимое количество продувочных газов П.

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

Для исследования процесса синтеза метанола была использована математическая модель, описанная в работе [15].

В данную модель заложена следующая схема превращений веществ в процессе синтеза метанола:

Брутто-реакции	Реакции на поверхности катализатора
1. $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$ ;	$[\text{Me}] + \text{CO} \rightarrow [\text{MeCO}]$ ;
2. $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ;	$2[\text{Me}'] + \text{H}_2 \rightarrow 2[\text{Me}'\text{H}]$ ;
3. $\text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ;	$[\text{Me}'\text{H}] + [\text{MeCO}] \rightarrow [\text{Me}'] + [\text{MeCHO}]$ ;
4. $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ;	$[\text{MeCHO}] + [\text{Me}'\text{H}] \rightarrow [\text{MeCH}_2\text{O}] + [\text{Me}']$ ;
	$[\text{MeCH}_2\text{O}] + [\text{Me}'\text{H}] \rightarrow [\text{MeCH}_3\text{O}] + [\text{Me}']$ ;
	$[\text{MeCH}_3\text{O}] + [\text{Me}'\text{H}] \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + [\text{Me}] + [\text{Me}']$ ;

где Me, Me' – активные центры катализатора.

В модели не учитывается образование таких побочных продуктов как: сложные эфиры простых и жирных кислот; различные кетоны, этанол и высшие спирты.

На основании подтвержденного механизма синтеза метанола в данной работе были составлены выражения скоростей реакций (17 – 21).

$$W_1 = \frac{k_1 K_{CO} K_{H_2}^2 K_{CH_3CO} (P_{CO} P_{H_2}^2 - P_{CH_3OH} / K_{p1})}{(1 + K_{CO} P_{CO}) (1 + K_{H_2}^{0,5} P_{H_2}^{0,5} + K_{H_2O} P_{H_2O})} \quad (18)$$

$$W_2 = \frac{k_1 K_{CO_2} K_{H_2}^{0,5} (P_{CO_2} P_{H_2} - P_{CO} P_{H_2O} / K_{p2}) / P_{H_2}^{0,5}}{(1 + K_{H_2}^{0,5} P_{H_2}^{0,5} + K_{H_2O} P_{H_2O}) (1 + K_{CO_2} P_{CO_2})} \quad (19)$$

$$W_3 = \frac{k_{DME} K_{CH_3OH}^2 \left( C_{CH_3OH}^2 - \left( (C_{H_2O} C_{DME}) / K_{p,DME} \right) \right)}{(1 + 2\sqrt{K_{CH_3OH} C_{CH_3OH}} + K_{H_2O,DME} C_{H_2O})^4} \quad (20)$$

$$W_4 = \frac{k_{CH_4} K_{CH_3OH}^2 \left( C_{CH_3OH}^2 - \left( (C_{H_2O} C_{CH_4}) / K_{p,CH_4} \right) \right)}{(1 + 2\sqrt{K_{CH_3OH} C_{CH_3OH}} + K_{H_2O,CH_4} C_{H_2O})^4} \quad (21)$$

где  $W_1$  – скорость целевой реакции образования метанола из CO, моль/с;  $W_2$  – скорость реакции конверсии CO, моль/с;  $W_3$  – скорость реакции образования метанола, моль/с;  $W_4$  – 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;  $C_i$  – концентрация соответствующего компонента, % моль.

На основании полученных скоростей химических реакций синтеза метанола, была составлена кинетическая модель, которая вошла в основу математической модели программы полочного реактора.

В ходе разработки модели реактора было допущено три основных допущения: процесс синтеза метанола реализуется в кинетической области, в процессе отсутствуют внутридиффузионные осложнения и в реакторе реализуется режим идеального вытеснения.

В данной программе можно регулировать основные параметры (температура, давление, состав сырья и расход сырья) протекания процесса. Помимо основных параметров можно изменять и геометрические размеры реактора (диаметр колонны и высоту полок с катализатором).

Расчет синтеза метанола можно проводить как одной полки, так и целого реактора. В конечном итоге результаты представляют собой качественный и количественный состав получаемой продуктовой смеси.

В данной программе расчет газожидкостного равновесия продуктовой смеси для количественной оценки выхода метанола-сырца, не включает в себя свойства, характеризующие систему газожидкостного равновесия (температура, давление, летучесть компонентов и т.д.). Поэтому для более точного расчета газожидкостного равновесия необходимо прибегнуть к другим программам.

### **2.3 Характеристика компьютерной программы для расчета жидкофазного равновесия – UniSim Design.**

Компьютерная программа UniSim Design – это система моделирования промышленных химико-технологических процессов, которая позволяет создавать статические и динамические модели установок или отдельных аппаратов и осуществлять поиск направлений совершенствования протекающих там процессов.

В данной программе есть большой выбор аппаратов химической промышленности (сепараторы, фракционные колонны, делители, смесители, теплообменники, контактные аппараты, печи и т.д.) настройку которых, можно осуществить под современные технологические процессы. Поэтому данная программа хорошо подходит для расчета газожидкостного равновесия, например, для процесса отделения метанола-сырца от продуктовой смеси.

Для работы с сырьем и продуктами метанольной промышленности в среде UniSim Design, как правило, используется термодинамический пакет Lee-Kesler Plocker.

### 3 Практическая часть

В качестве исходных данных были взяты типовые данные работы агрегата М – 750, а именно был взят типовой режим работы реактора (таблица 1) и типовой состав сырья для реактора (таблица 2).

#### 3.1 Исследование увеличения расхода метанола при увеличении давления и расхода сырья в реактор

Для исследования увеличения метанола при увеличении расхода сырья изменяли расход сырья на один реактор от 1100 до 2200 тыс. нм<sup>3</sup>/час при давлении от 7,1 до 8,7 МПа. Результаты показали, что увеличение расхода сырья на один реактор и увеличение давления приводит к увеличению расхода метанола (рисунок 5).

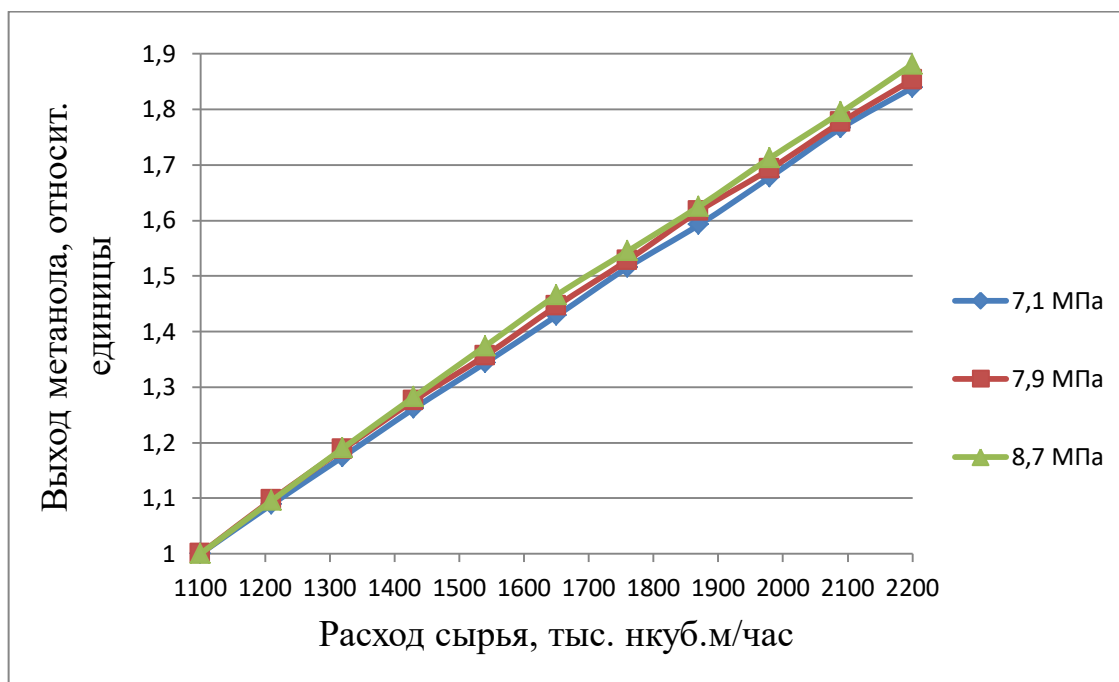


Рисунок 5 – Зависимость расхода метанола от расхода сырья на один реактор

При увеличении расхода сырья (при постоянной площади поперечного сечения реактора) уменьшается время контакта, это означает, что с каждым увеличением расхода сырья, концентрация метанола в продуктовой смеси уменьшается. Но за счет того, что нарастание расхода сырья в той или иной мере превосходит снижение концентрации метанола в продуктовой смеси, наблюдается повышение расхода метанола. Увеличение давления приводит к

повышению расхода метанола, увеличение давления может быть не рациональным только с экономической точки зрения т.к. увеличение давления даёт незначительный рост выхода метанола.

### 3.2 Исследование увеличения расхода метанола при увеличении температуры и расхода сырья в реактор

Для исследования зависимости расхода метанола при увеличении температуры и расхода сырья изменяли расход сырья на один реактор от 1100 до 2200 тыс. нм<sup>3</sup>/час и температуру при давлении P=7,1 МПа следующим образом: 3 температурных уровня (1 полка/байпасы) – 210/55, 220/60, 230/65°C. Результаты представлены на рисунке 6.

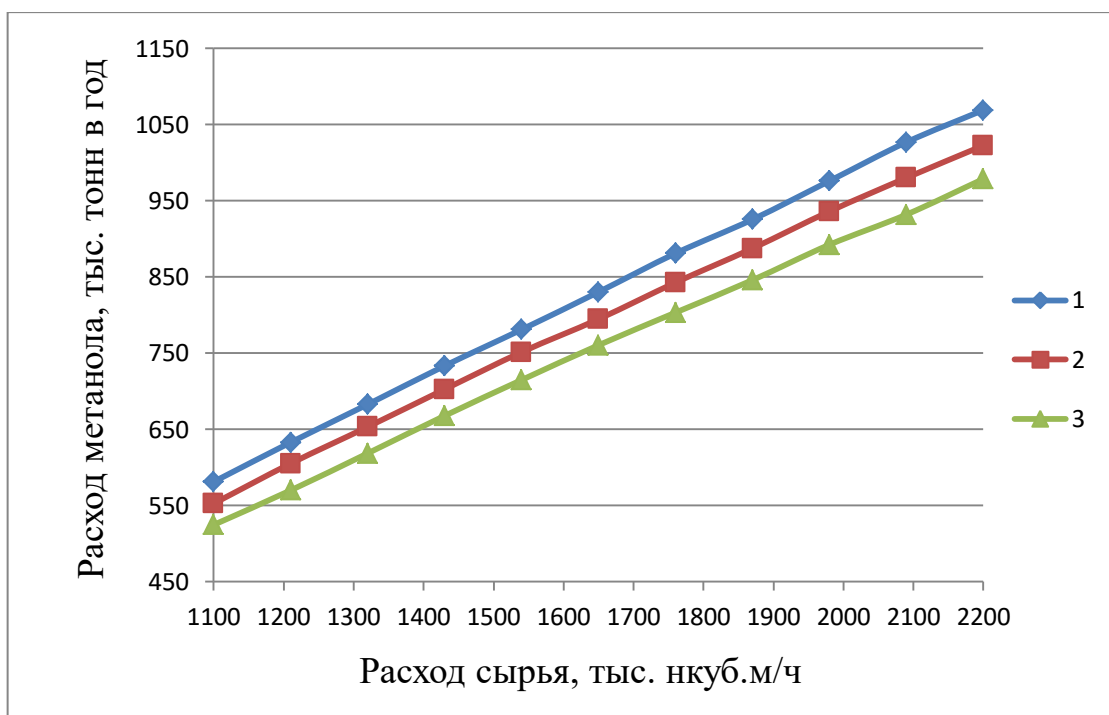


Рисунок 6 – Зависимость изменения расхода метанола при увеличении расхода сырья и температуры

*Температурные уровни: 1 – 210/55; 2 – 220/60; 3 – 230/65*

Из рисунка 6 видно, что увеличение расхода сырья, также как и на рисунке 5 приводит к увеличению расхода метанола. Повышение температуры сырья приводит к уменьшению равновесной концентрации метанола (что в свою очередь приводит к уменьшению расхода метанола), т.к. суммарный тепловой эффект реакций синтеза метанола экзотермический.

Как видно из рисунка 6, каждое уменьшение температурного уровня на первой полке на 10°C и байпасных потоков на 5°C повышает расход метанола с одного реактора примерно на 25 тыс. тонн в год.

Повышение температуры сырья и байпасных потоков может быть эффективным только тогда, когда катализатор потеряет свою исходную активность и, следовательно, производительность реакторов не будет удовлетворять технологическим нормам.

Исследование дезактивации катализатора в условиях повышенного

### 3.3 Исследование дезактивации катализатора синтеза метанола при увеличении расхода сырья в реактор

Исследование дезактивации катализатора синтеза метанола проводили относительно двух расходов сырья на один реактор (1100 и 2200 тыс.  $\text{нм}^3/\text{час}$ ) при следующих условиях: давление 7,1 МПа; температура сырья на первую полку 210°C; температура байпасных потоков 55°C; состав газа см. таблица 2; относительное распределение потоков по полкам реактора 61/13/13/13 об. %. Средний срок службы катализатора составляет 6 – 8 лет, поэтому время работы катализатора для исследования примем 2200 суток. Результаты исследования представлены на рисунке 7.

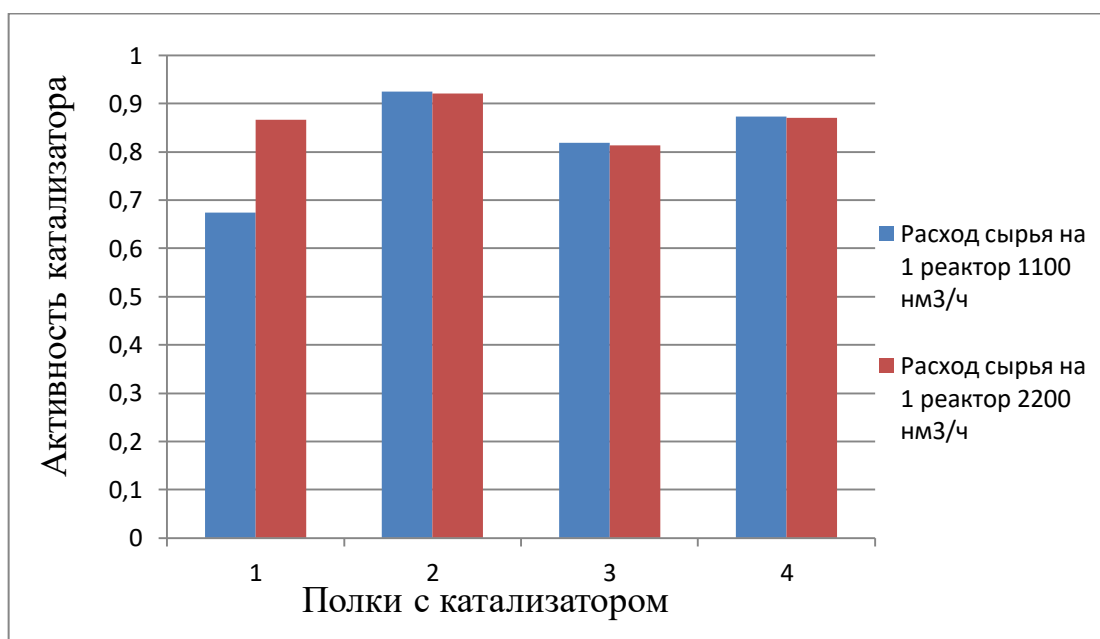


Рисунок 7 – Результаты исследования активности катализатора

Из рисунка 7 видно, что на первой полке, катализатор после 2200 суток работы имеет большую активность при расходе в 2200 нм<sup>3</sup>/час, чем при расходе в 1100 нм<sup>3</sup>/час на один реактор. Это объясняется тем, что при большем расходе (при одинаковом сечении реактора) время контакта становится меньше, а значит и количество реакций в катализаторном слое протекает меньше. Для остальных полок активность катализатора при различных расходах практически не меняется.

### 3.4 Моделирование технологической схемы узлов сепарации и ректификации установки М – 750 в программе UniSim Design

В данном разделе была смоделирована технологическая схема (рисунок 8) узлов сепарации метанола-сырца и ректификации метанола.

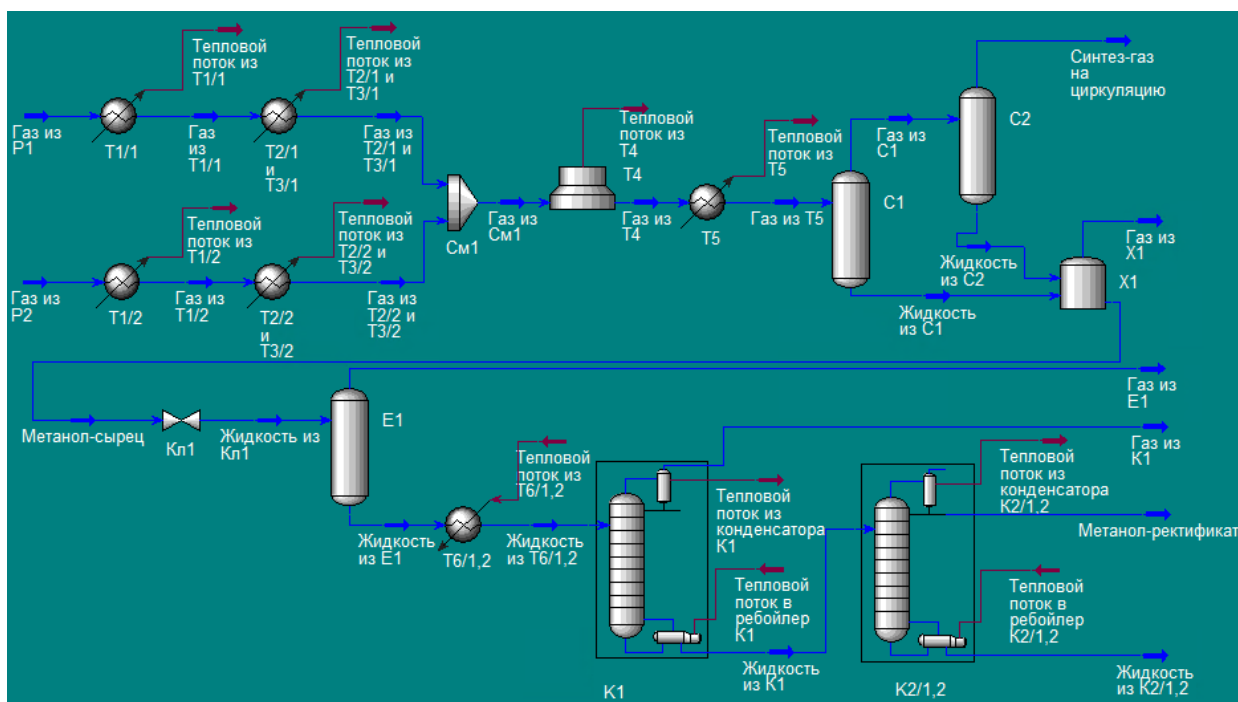


Рисунок 8 – Технологическая схема узлов сепарации метанола-сырца и ректификации метанола

Данная технологическая схема была смоделирована в соответствии с реальной технологической схемой узлов сепарации и ректификации агрегата М – 750 (рисунок 3) со следующими допущениями:

- Не учтена рекуперация тепла (технологическая схема без использования рекуперативных теплообменников);

- Не учтена добавка натриевой щелочи в технологическую схему узла ректификации, т.к. расход натриевой щелочи несоизмеримо мало влияет на: технологические режимы; расходы тепла и холода; качественный и количественные составы продуктов;

- Упрощена конструкция колонн ректификации, т.к. в составах питания колонн нет некоторых компонентов (сложных эфиров простых и жирных кислот, различных кетонов, этанола и высших спиртов), которые в реальных ректификационных колоннах установки М – 750, выделяются с тарелок по высоте колонны;

- Расширительный сосуд Е1 (рисунок 3) представлен как: клапан К1 и сепаратор Е1.

- На технологической схеме не показаны: резервуар хранения метанола-сырца Х2; фильтры Ф1 и Ф2 (рисунок 3).

Несмотря на ряд допущений, главной особенностью подобия технологической схемы узлов сепарации и ректификации с реальным аналогом (при нормальном расходе синтез-газа в 2200 тыс. нм<sup>3</sup>/час на 2 реактора), была её идентичность в ряду таких показателей как: технологические режимы колонн, теплообменников и сепараторов; расходы питания и продуктов ректификационных колонн; качество продуктов (содержание диметиловго эфира в метаноле-сырце или содержание воды и метаноле ректификате).

### **3.5 Анализ технологической схемы узлов сепарации и ректификации установки М – 750 в программе UniSim Design**

Для анализа влияния расхода синтез-газа на технологические параметры узлов сепарации и ректификации в программе UniSim Design были рассмотрены два варианта расхода синтез-газа (первый вариант – 2200 тыс. нм<sup>3</sup>/час на 2 реактора; второй вариант – 4400 тыс. нм<sup>3</sup>/час на 2 реактора) в реакторный блок синтеза метанола при следующих условиях: давление P=7100 кПа; температура сырья на 1 полку T<sub>1</sub>=210°C, температуры



байпасных потоков  $T_{2,3,4}=55^{\circ}\text{C}$ ; состав газа см. таблица 18; относительное распределение потоков по полкам реактора 61/13/13/13 об. %.

Необходимые данные для программы UniSim Design о продуктовой смеси, выходящей из реакторов, были получены с помощью математической программы синтеза метанола (таблица 19).

Таблица 19 – Данные продуктовой смеси из реакторов, рассчитанные на математической модели процесса синтеза метанола

Параметры		Значения	
Расход синтез-газа на 1 реактор, тыс. $\text{нм}^3/\text{час}$		1100	2200
Состав продуктовой смеси из реактора синтеза метанола, масс. доли	CO	0,024	0,031
	CO <sub>2</sub>	0,062	0,078
	H <sub>2</sub>	0,261	0,268
	N <sub>2</sub>	0,052	0,053
	CH <sub>4</sub>	0,314	0,314
	ДМЭ	0,003	0,002
	H <sub>2</sub> O	0,041	0,034
Метанол	0,241	0,222	
Температура продуктовой смеси на выходе, $^{\circ}\text{C}$		249	241
Давление продуктовой смеси на выходе, кПа		7308	7309
Расход продуктовой смеси с 1 реактора, кг/ч		274726	549452

Следующим действием необходимо сравнить изменения технологических параметров ректификационных колонн при двух вариантах расхода синтез-газа (2200 – 4400 тыс.  $\text{нм}^3/\text{час}$  на 2 реактора синтеза метанола соответственно).

Результаты представлены в таблице 20 и в таблице 21.

Таблица 20 – Результаты изменения технологических параметров  
ректификационной колонны легких фракций при изменении расхода синтез-  
газа

Параметры		Значения	
Расход синтез-газа на 2 реактора, тыс. нм <sup>3</sup> /час		2200	4400
Колонна отгона легких фракций К1			
Технологический режим	T <sub>верха</sub> , °С	68,56	68,02
	T <sub>низа</sub> , °С	83,43	83,37
	P <sub>верха</sub> , кПа	125	125
	P <sub>низа</sub> , кПа	190	190
Расход питания колонны, кг/ч		139698	250232
Температура питания колонны, °С		59,00	59,00
Расход легких фракций, кг/ч		562	1152
Состав легких фракций, масс. доли	Метанол	0,201	0,190
	ДМЭ	0,210	0,139
	H <sub>2</sub> O	менее 0,0001	менее 0,0001
	CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	0,588	0,669
Расход метанола-сырца, кг/ч		139136	249080
Состав метанола- сырца, масс. доли	Метанол	0,843	0,855
	H <sub>2</sub> O	0,156	0,144
Расход тепловой энергии в ребойлер, кДж/ч		1,952·10 <sup>7</sup>	3,075·10 <sup>7</sup>
Расход тепловой энергии в конденсатор, кДж/ч		4,867·10 <sup>6</sup>	4,900·10 <sup>6</sup>

Из таблицы 20 видно, что технологический режим ректификационной колонны легких фракций при увеличении расхода питания (за счет увеличения синтез-газа) остаётся почти неизменным и соответствует технологическому режиму колонны отделения легких фракций агрегата М – 750. Расход легких фракций пропорционально увеличивается расходу синтез-газа, содержание ДМЭ в его составе уменьшается, это объясняется тем, что содержанием ДМЭ в продуктовой смеси из реактора уменьшается с ростом расхода синтез-газа.

Таблица 21 – Результаты изменения технологических параметров 2-х основных ректификационных колонн при изменении расхода синтез-газа

Параметры		Значения	
Расход синтез-газа на 2 реактора, тыс. нм <sup>3</sup> /час		2200	4400
Основная колонна ректификации К2/1,2			
Технологический режим	T <sub>верха</sub> , °С	74,58	74,58
	T <sub>низа</sub> , °С	117,8	117,8
	P <sub>верха</sub> , кПа	155	155
	P <sub>низа</sub> , кПа	200	200
Расход питания колонны, кг/ч		139136	249080
Температура питания колонны, °С		83,62	83,37
Расход метанола ректификата, кг/ч		117325	212956
Состав метанола ректификата, масс. доли	Метанол	0,999	0,999
	H <sub>2</sub> O	менее 0,0001	менее 0,0001
Расход кубового продукта, кг/ч		21810	36124
Состав кубового продукта, масс. доли	Метанол	0,003	0,003
	H <sub>2</sub> O	0,997	0,997
Расход тепловой энергии в ребойлер, кДж/ч		3,193·10 <sup>8</sup>	5,808·10 <sup>8</sup>
Расход тепловой энергии в конденсатор, кДж/ч		3,230·10 <sup>8</sup>	5,875·10 <sup>8</sup>

Из таблицы 21 видно, что технологический режим основной ректификационной колонны при увеличении расхода питания остаётся почти неизменным и соответствует технологическому режиму основной колонны ректификации агрегата М – 750. Качество метанола ректификата также остается без изменения с содержанием воды в метаноле менее 0,0001 масс. доли. В составе кубового продукта содержание метанола не превышает 0,02 масс. доли, для обоих случаев расхода сырья.

Вывод: При увеличении расхода синтез-газа в реакторный блок в 2 раза расход метанола-ректификата увеличивается в 1,81 раза, расход кубового продукта колонны основной ректификации увеличивается в 1,65 раза, расход легких фракций увеличивается в 2,0 раза. Расходы тепловой энергии в

ребойлер и конденсатор для колонны отгона легких фракций увеличиваются в 1,57 и 0,007 раза соответственно, а для основной колонны расходы тепловой энергии в ребойлер и конденсатор увеличиваются в 1,81 раза.

### 3.6 Моделирование технологической схемы компрессии конвертированного газа установки М – 750 в программе UniSim Design

. В данном разделе была смоделирована технологическая схема (рисунок 9) компрессии конвертированного газа.

Данная технологическая схема была смоделирована в соответствии с реальной технологической схемой компрессии конвертированного газа агрегата М – 750 (рисунок 4).

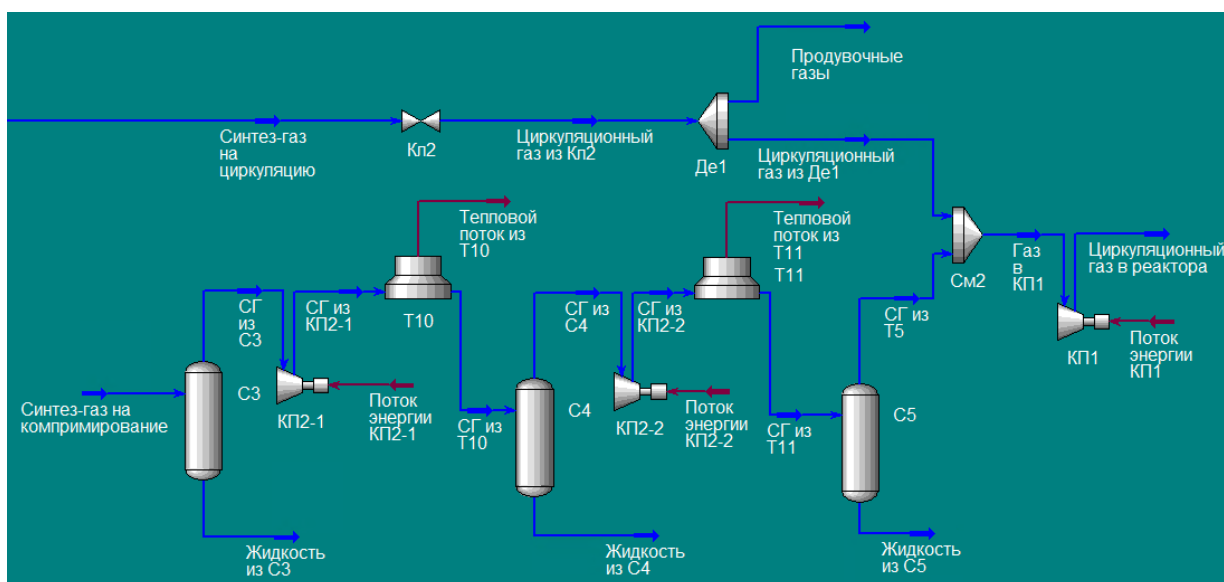


Рисунок 9 – Принципиальная технологическая схема компрессии конвертированного газа

Подобие данной технологической схемы, смоделированной в программе UniSim Design заключается в том, что соблюдается ряд показателей технологической схемой компрессии конвертированного газа установки М – 750 (при нормальном расходе синтез-газа в 2200 тыс. нм<sup>3</sup>/час на 2 реактора) таких как: технологические режимы работы воздушных холодильников и компрессоров; расходы продувочного газа и синтез-газа на компримированные.

В данной схеме (рисунок 9) есть поток циркуляционного синтез-газа (до клапана Кл2), качественный и количественный состав которого был взят из расчета технологической схемы синтеза метанола при расходе синтез-газа в 2200 тыс.  $\text{нм}^3/\text{час}$  на 2 реактора. Стоит отметить то, что циркуляционный газ на выходе из компрессора КП1, имеет схожие качественные и количественные составы газа с циркуляционным газом, качественный и количественный состав которого используется в математической программе синтеза метанола при расходе синтез-газа в 2200 тыс.  $\text{нм}^3/\text{час}$  на 2 реактора (таблица 22).

Таблица 22 – Сравнение полученного циркуляционного газа с используемым циркуляционным газом в программе синтеза метанола

Параметры		Значения	
		Циркуляционный газ на выходе из компрессора КП1 (рисунок 4)	Циркуляционный газ, который используется в математической программе синтезам метанола
Состав циркуляционного газа, мольные доли, %	СО	3,05	3,00
	СО <sub>2</sub>	2,12	2,00
	Н <sub>2</sub>	82,4	82,4
	Н <sub>2</sub>	1,00	1,00
	СН <sub>4</sub>	10,9	11,0
	ДМЭ	0,03	0,03
	Н <sub>2</sub> О	0,05	0,07
	Метанол	0,45	0,5
Температура потока, °С		55,59	55
Давление потока, кПа		7100	7100
Расход потока на 2 реактора синтеза метанола, тыс. $\text{нм}^3/\text{час}$		2200	2200

Таким образом, технологическая схема компрессии конвертированного газа (рисунок 9) является частью циркуляционной технологии установки М – 750 (рисунок 3), но без кинетических расчетов в реакторном блоке, т.к. кинетические расчеты проводились на математической модели синтеза метанола. В заключение можно сказать, что тепловые и материальные

балансы потоков, которые используются в цикле технологических схем рисунок 8 и 9 имеют мало отличающиеся по величине значения.

### 3.7 Анализ технологической схемы компрессии конвертированного газа установки М – 750 в программе UniSim Design

В данном анализе исследуется влияние повышения расхода и давления синтез-газа, поступающего на компримирование, на технологические параметры компрессоров и воздушных холодильников. Для анализа рассмотрим 6 вариантов компримирования синтез газа (таблица 23).

Таблица 23 – Варианты для исследования технологических параметров компрессоров и воздушных холодильников

Параметры		Варианты для анализа					
№ варианта		1	2	3	4	5	6
Требуемые технологические параметры циркуляционного газа в реакторный блок синтеза метанола	Расход на 2 реактора, тыс. нм <sup>3</sup> /час	2200	2200	2200	4400	4400	4400
	Температура, °С	55	55	55	55	55	55
	Давление, МПа	7,1	7,9	8,7	7,1	7,9	8,7
Синтез-газа на компримирование	Расход, тыс. нм <sup>3</sup> /час	389	389	389	694	694	694
	Температура, °С	25	25	25	25	25	25
	Давление, МПа	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Состав синтез-газа на компримирование, мольные доли, %	СО	15					
	СО <sub>2</sub>	7,9					
	Н <sub>2</sub>	74					
	Ν <sub>2</sub>	0,4					
	СН <sub>4</sub>	2,7					
Продувочные газы	Расход, тыс. нм <sup>3</sup> /час	115	115	115	238	238	238
	Температура, °С	45	45	45	45	45	45
	Давление, МПа	6,4	7,2	7,6	6,4	7,2	7,6

Продолжение таблицы 23

Циркуляционный газ (до клапана Кл2)	Расход, тыс. нм <sup>3</sup> /час	1919	1907	1910	3888	3887	3871
	Температура, °С	45	45	45	45	45	45
	Давление, МПа	7,3	8,1	8,9	7,3	8,1	8,9
Состав циркуляционного газа (до клапана Кл2), мольные доли, %	СО	0,54	0,50	0,47	0,70	0,67	0,60
	СО <sub>2</sub>	0,90	0,87	0,85	1,10	1,09	1,06
	Н <sub>2</sub>	84,2	84,3	84,3	84,0	84,1	84,2
	Н <sub>2</sub>	1,10	1,13	1,14	1,10	1,12	1,13
	СН <sub>4</sub>	12,6	12,6	12,6	12,4	12,4	12,4
	ДМЭ	0,04	0,05	0,07	0,03	0,03	0,03
	Н <sub>2</sub> О	0,06	0,05	0,05	0,06	0,05	0,05
	Метанол	0,54	0,49	0,45	0,55	0,05	0,46

В данных вариантах (таблица 23) технологические параметры, качественный и количественные составы потоков синтез-газа (на компримирование) и продувочных газов, рассчитаны и подобраны таким образом, чтобы качественный и количественный состав циркуляционного газа из компрессора КП1 относительно любого из 6 вариантов всегда соответствовал качественному и количественному составу циркуляционного газа, который используется в математической программе синтеза метанола (соответственно при данном давлении и расходе относительно варианта).

Требуемое повышение давления от 7,1 до 8,7 МПа будем распределять равномерно на три компрессора, это одновременно позволит распределить нагрузку на все три компрессора и не допустит превышения давления выше нормы на нагнетание каждого компрессора (таблица 24).

Таблица 24 – Технологические нормы работы компрессоров

Параметр	Компрессоры					
	КП2-2		КП2-1		КП1	
	На всас	На нагнетание	На всас	На нагнетание	На всас	На нагнетание
Нормы, МПа	от 1,4 до 1,6	от 2,0 до 3,8	от 2,0 до 3,8	от 4,0 до 8,1	от 4,0 до 7,6	от 4,0 до 8,7

Результаты влияния повышения расхода и давления синтез-газа, поступающего на компримирование, на технологические параметры компрессоров и воздушных холодильников представлены в таблице 25 и 26.

Таблица 25 – Результаты влияния повышения расхода и давления синтез-газа, поступающего на компримирование, на технологические параметры компрессоров

Компрессоры		Требуемые технологические параметры циркуляционного газа в реакторный блок синтеза метанола					
		P=7,1 МПа Q=2200 тыс. нм <sup>3</sup> /час T=55°С	P=7,9 МПа Q=2200 тыс. нм <sup>3</sup> /час T=55° С	P=8,7 МПа Q=2200 тыс. нм <sup>3</sup> /час T=55°С	P=7,1 МПа Q=4400 тыс. нм <sup>3</sup> /час T=55°С	P=7,9 МПа Q=4400 тыс. нм <sup>3</sup> /час T=55°С	P=8,7 МПа Q=4400 тыс. нм <sup>3</sup> /час T=55°С
КП2 -1	На всас, МПа	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
	На нагнетание , МПа	3,3	3,53	3,8	3,3	3,53	3,8
	Расход энергии, кВт	$1,55 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^4$	$2,78 \cdot 10^4$	$3,0 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^4$
КП2 -2	На всас, МПа	3,3	3,53	3,8	3,3	3,53	3,8
	На нагнетание , МПа	7,5	7,73	8,1	7,5	7,73	8,1
	Расход энергии, кВт	$1,55 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^4$	$2,78 \cdot 10^4$	$2,65 \cdot 10^4$	$2,55 \cdot 10^4$
КП1	На всас, МПа	6,4	7,2	7,6	6,4	7,2	7,6
	На нагнетание , МПа	7,1	7,9	8,7	7,1	7,9	8,7
	Расход энергии, кВт	$1,02 \cdot 10^4$	$0,9 \cdot 10^4$	$1,35 \cdot 10^4$	$2,03 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^4$	$2,7 \cdot 10^4$



Из таблицы 25 видно, что увеличение требуемого расхода циркуляционного газа в два раза приводит к увеличению расхода энергии компрессоров. Суммарный расход энергии на всех ступенях сжатия при требуемом давлении циркуляционного газа 7,1; 7,9 и 8,1 МПа увеличивается в 1,83; 1,84 и 1,78 раза соответственно.

Также из таблицы 25 видно, что увеличение требуемого давления циркуляционного газа, приводит к увеличению расхода энергии компрессоров.

Таблица 26 – Результаты влияния повышения расхода и давления синтез-газа, поступающего на компримирование, на технологические параметры воздушных холодильников

Воздушные холодильники		Требуемые технологические параметры газа в реакторный блок синтеза метанола					
		P=7,1 МПа Q=2200 тыс. нм <sup>3</sup> /час T=55°C	P=7,9 МПа Q=2200 тыс. нм <sup>3</sup> /час T=55°C	P=8,7 МПа Q=2200 тыс. нм <sup>3</sup> /час T=55°C	P=7,1 МПа Q=4400 тыс. нм <sup>3</sup> /час T=55°C	P=7,9 МПа Q=4400 тыс. нм <sup>3</sup> /час T=55°C	P=8,7 МПа Q=4400 тыс. нм <sup>3</sup> /час T=55°C
Т10	На входе, °С	132,9	142,2	153	132,9	142,2	153
	На выходе, °С	35	35	35	35	35	35
	Тепловая энергия из холодильника, кДж/ч	$5,1 \cdot 10^7$	$5,6 \cdot 10^7$	$6,2 \cdot 10^7$	$9,2 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^8$
Т11	На входе, °С	141,5	137,3	144,1	141,5	137,3	132,4
	На выходе, °С	35	35	35	35	35	35
	Тепловая энергия из холодильника, кДж/ч	$5,7 \cdot 10^7$	$5,4 \cdot 10^7$	$5,8 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^8$	$9,7 \cdot 10^7$	$9,3 \cdot 10^7$

Из таблицы 26 видно, что увеличение требуемого расхода циркуляционного газа в 2 раза приводит к увеличению расхода тепловой энергии на охлаждение в воздушных холодильниках. Суммарный расход тепловой энергии на охлаждение с двух воздушных холодильников при требуемом давлении циркуляционного газа 7,1; 7,9 и 8,1 МПа увеличивается в 1,78; 1,79 и 1,67 раза соответственно.

Также из таблицы 26 видно, что при увеличении требуемого давления циркуляционного газа, приводит к увеличению расхода тепловой энергии на охлаждение.

Вывод: При увеличении расхода и давления циркуляционного газа в реактор, расход энергии на компримирование увеличивается в среднем в 1,82 раза. А расход тепловой энергии на охлаждение компримированного синтез-газа увеличивается в среднем в 1,74 раза.

В данном разделе комплексно было рассмотрено влияние повышения расхода циркуляционного газа на узлы компримирования синтез-газа, сепарации и ректификации метанола агрегата М – 750. А также изучена дезактивация катализатора при повышенном расходе сырья.

#### 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 [16].

Целевой рынок – сегмент рынка, на котором в будущем будет разработка. 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.

- Увеличение выхода целевого продукта.
- Оказание услуг касаясь качества целевого продукта.

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

Сегментирование приведено в таблице 27.

Таблица 27 – 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», поэтому существуют ограничения к применению данной разработки не к реакторам полочного типа.

Как видно из таблицы 27 целевой рынок разработки достаточно широк, и наиболее перспективным сегментом являются крупные 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 [16].

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 занимают разработки от компаний – ОАО «ВНИПИнефть», Johnson Matthey и Toyo Engineering.

В таблице 28 представлена оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений. Согласно оценочной карте, разработанная технологическая схема является достаточно конкурентоспособной.

Таблица 28 – 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	0,24	3	4	3	0,72	0,96	0,72
Удобство в эксплуатации	0,06	3	4	4	0,18	0,24	0,24
Энергоэкономичность	0,04	4	3	4	0,16	0,12	0,16
Надежность	0,06	4	4	4	0,24	0,24	0,24
Уровень шума	0,01	5	5	5	0,05	0,05	0,05
Безопасность	0,08	5	5	5	0,4	0,4	0,4
Потребность в ресурсах памяти	0,05	4	4	3	0,2	0,2	0,15
Функциональная мощность	0,05	3	4	4	0,15	0,2	0,2
Простота эксплуатации	0,06	3	5	4	0,18	0,3	0,24
<b>Экономические критерии оценки эффективности</b>							
Конкурентоспособность продукта	0,09	3	4	4	0,27	0,36	0,36
Уровень проникновения на рынок	0,06	4	4	4	0,24	0,24	0,24
Цена	0,08	2	3	3	0,16	0,24	0,24
Предполагаемый срок эксплуатации	0,03	4	4	4	0,12	0,12	0,12
Финансирование научной разработки	0,03	5	4	4	0,15	0,12	0,12
Срок выхода на рынок	0,05	4	4	3	0,2	0,2	0,15
Наличие сертификации разработки	0,01	4	4	3	0,04	0,04	0,03
<b>Итого</b>	<b>1</b>	<b>60</b>	<b>65</b>	<b>61</b>	<b>3,46</b>	<b>4,03</b>	<b>3,66</b>

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

### 4.1.3 SWOT-анализ

Результатом данного является описание сильных и слабых сторон проекта, выявление возможностей и угроз для реализации проекта [16]. В таблице 29 представлена матрица SWOT – анализа.

Таблица 29 – Матрица SWOT – анализа

	<p>Сильные стороны научно – исследовательского проекта (С):</p> <p>С1. Высокий выход целевого продукта (метанола).</p> <p>С2. Простота конструкции вспомогательного оборудования.</p> <p>С3. Уменьшение затрат путем рекуперации тепла.</p>	<p>Слабые стороны научно – исследовательского проекта (Сл):</p> <p>Сл1. Увеличение выхода побочного продукта (воды).</p> <p>Сл2. Расходы на приобретение и монтаж нового оборудования.</p> <p>Сл3. Усложнение существующей технологической схемы.</p>
<p><b>Возможности (В):</b></p> <p>В1. Внедрение разработанной схемы на предприятии для оптимизации процесса производства метанола.</p> <p>В2. Усовершенствование разработанной схемы процесса с учетом индивидуальных особенностей производства.</p>	<p>1. Повышение эффективности использования сырья и ресурсов на предприятии.</p> <p>2. Совершенствование разработанной схемы исходя из возможностей и целей производства, на котором будет реализован проект.</p>	<p>1. Возможна доработка технологической схемы с целью повышения селективности.</p> <p>2. Приобретение необходимого оборудования опытного образца.</p>
<p><b>Угрозы (У):</b></p> <p>У1. Появление более эффективных типов реакторов.</p> <p>У2. Падение спроса на продукцию.</p>	<p>1. Продвижение новой технологии с целью появления спроса на усовершенствованную модель.</p> <p>2. Сокращение временных затрат на модернизацию</p> <p>3. Изменение состава сырья.</p>	<p>1. Совершенствование катализатора.</p> <p>2. Создание конкурирующей готовой продукции.</p> <p>3. Увеличение нагрузки на оборудование.</p>

Согласно таблице 29 построена интерактивная матрица разработки проекта, приведенная в таблице 30 [16].

Таблица 30 – 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	0	-	+
<b>Слабые стороны проекта</b>				
Возможности проекта		Сл1	Сл2	Сл3
	B1	+	+	+
	B2	+	+	+
<b>Слабые стороны проекта</b>				
Угрозы проекта		Сл1	Сл2	Сл3
	У1	+	0	0
	У2	-	+	-

В рамках третьего этапа SWOT-анализа была составлена итоговая матрица SWOT-анализа, представленная в таблице 31 [16].

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 31 – Итоговая матрица SWOT – анализа

	<p>Сильные стороны научно – исследовательского проекта (С):</p> <p>С1. Высокий выход целевого продукта (метанола)</p> <p>С2. Простота конструкции вспомогательного оборудования</p> <p>С3. Уменьшение затрат путем рекуперации тепла.</p>	<p>Слабые стороны научно – исследовательского проекта (Сл):</p> <p>Сл1. Увеличение выхода побочного продукта (воды)</p> <p>Сл2. Расходы на приобретение и монтаж нового оборудования</p> <p>Сл3. Усложнение существующей технологической схемы.</p>
<p><b>Возможности (В):</b></p> <p>В1. Внедрение разработанной схемы на предприятии для оптимизации процесса производства метанола.</p> <p>В2. Усовершенствование разработанной схемы процесса с учетом индивидуальных особенностей производства</p>	<p>1. Повышение эффективности использования сырья и ресурсов на предприятии (В1С1С2С3)</p> <p>2. Совершенствование разработанной схемы исходя из возможностей и целей производства, на котором будет реализован проект (В2С1С2С3)</p>	<p>1. Возможна доработка технологической схемы с целью повышения селективности (В1С1С2С3)</p> <p>2. Приобретение необходимого оборудования опытного образца (В1С1С2С3)</p>
<p><b>Угрозы (У):</b></p> <p>У1. Появление более эффективных типов реакторов</p> <p>У2. Падение спроса на продукцию</p>	<p>1. Продвижение новой технологии с целью появления спроса на усовершенствованную модель (У1С1)</p> <p>2. Сокращение временных затрат на модернизацию (У1С3)</p>	<p>1. Совершенствование катализатора (У1С1)</p> <p>2. Создание конкурирующей готовой продукции (У1С2)</p>

#### 4.2 Планирование проекта

В данном разделе приведен перечень этапов научно – исследовательской работы, также приведено распределение исполнителей по видам работы.

В таблице 32 представлен порядок этапов и работ, распределение исполнителей по видам данной работы.



Таблица 32 – 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

Календарный график проведения работ представлен в таблице 33.

Таблица 33 – Календарный график проведения работ

Содержание работ	Должность исполнителя	Сентябрь 2019	Октябрь 2019	Ноябрь 2019	Декабрь 2019	Январь 2020	Февраль 2020	Март 2020	Апрель 2020	Май 2020	Июнь 2020
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										
Подбор данных для выполнения экономической части работы	Инженер										
Составление пояснительной записки	Руководитель, Инженер										
Сдача работы на рецензию	Инженер										

Продолжение таблицы 33

Предзащита	Руководитель, Инженер												
Подготовка к защите дипломной работы	Инженер												
Защита дипломной работы	Руководитель, Инженер												

Расчет действительных рабочих дней представлен в таблице 34.

Таблица 34 – Планирование работ

	Количество календарных дней	Количество рабочих дней
Руководитель	28	22
Студент	112	86

Согласно полученным данным количество рабочих дней для студента составляет 86 дней, для руководителя – 22 дня.

### 4.3 Бюджет исследования

При планировании бюджета исследования должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов планируемых расходов, необходимых для его выполнения [16]. В процессе формирования бюджета, планируемые затраты группируются по статьям:

- материальные затраты;
- затраты на специальное оборудование для научных исследований;
- основная заработная плата исполнителей темы;
- дополнительная заработная плата исполнителей темы;
- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- накладные расходы.

#### 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 35.

Таблица 35 – Материальные 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 для создания документов, лицензионную версию программы Honeywell UniSim Design 460 для компьютерной реализации модели.

Все расчеты по приобретению спецоборудования, включая 15% на затраты по доставке и монтажу, отображены в таблице 36.

Таблица 36 – Расчет бюджета затрат на приобретение спецоборудования

№	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:				72,5

В таблице 37 приведен расчет амортизационных отчислений.

Таблица 37 – Расчет амортизационных отчислений

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во	Цена единицы оборудования, тыс. руб	Срок службы*, дней	Амортизация оборудования, тыс.руб
1	Компьютер	1	60	303	11,21
ИТОГО:					11,21

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 38.

Таблица 38 – 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 39 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 39 – Итоговая заработная плата

Исполнители	Основная заработная плата, руб.	Коэффициент доп. заработной платы	Доп. заработная плата, руб.	Итоговая зарплата, руб.
Руководитель	31768,88	0,10	3176,88	34893,6
Студент	54245,36	0,20	10557,04	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 [16]. Примем размер отчислений во внебюджетные фонды в размере – 30,2%. Результаты представлены в таблице 40.

Таблица 40 – 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 41 формирования бюджета исследовательского проекта приведена ниже.

Таблица 41 – Расчет бюджета затрат исследовательской работы

Наименование	Сумма, руб.
Материальные затраты	798
Амортизационные отчисления	11210
Заработная плата руководителя ВКР	34893,6
Заработная плата исполнителя проекта	64802,4
Отчисления во внебюджетные фонды	30108,12
Бюджет затрат	141811,72

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

**Вывод:** В данном разделе был выполнен анализ сильных и слабых сторон технологической схемы процесса, выявление возможностей и опасностей для реализации ее на существующем производстве, оценили конкурентоспособность разработки в сравнении с уже существующими на рынке технологиями.

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 действующая установка М – 750 по производству метанола, расположенная в городе Томске. Данная установка состоит из трех основных блоков. Первый блок, блок паровой конверсии метана, второй блок, реакторный блок и третий блок, блок ректификации целевого продукта – метилового спирта.

Одним из важных пунктов в процессе трудовой деятельности, является обеспечение безопасности жизни и здоровья работников [17].

Целью социальной ответственности является содействие в защите работников от воздействия опасных и вредных производственных факторов, исключению несчастных случаев, в том числе со смертельным исходом и профессиональных заболеваний на производстве.

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

В Статье 37 Конституции РФ [18] изложены требования безопасности, обеспечивающие охрану здоровья и условий труда на предприятии. На основании Конституции РФ базируется ряд законов и нормативных актов, уточняющих и расширяющих понятие охраны и защиты труда. Трудовой кодекс, охватывает вопросы от правового возникновения трудовых отношения, до детального рассмотрения трудового договора, времени отдыха и профессиональной подготовки работника, охраны труда, разрешения трудовых споров и т.д. Для обеспечения соблюдения требований охраны труда на предприятии существует ряд служб, в качестве которых выступают федеральные органы и органы исполнительной власти субъектов РФ.

При выполнении бакалаврской работы наиболее важными являются разделы, посвященные рабочему месту. Работник должен быть проинформирован об условиях и охране труда на рабочем месте, о существующем риске повреждения здоровья, а также о мерах по защите от воздействия вредных или опасных производственных факторов. В соответствии с [19], рабочее место должно соответствовать требованиям



охраны труда и быть защищенным от влияния вредных и (или) опасных производственных факторов, и её организация должна соответствовать правовым нормам, а также антропометрическим, социальным, психофизическим данным работника.

Разработка комплекса мер, направленных на модернизацию производства в целях улучшения условий труда позволит в значительной мере улучшить условия труда работающих. При разработке данных мер, крайне важно учитывать не только отечественные разработки и результаты, но и международный опыт, что позволит осуществить совершенствование нормативной правовой базы Российской Федерации в соответствии с международными нормами.

## 5.2 Производственная безопасность

Производственная безопасность – система организационных мероприятий и технических средств, которые уменьшают вероятность воздействия на персонал опасных производственных факторов, вредных воздействий технологических процессов, энергии, предметов, условий и режимов труда до приемлемого уровня.

В данном разделе представлены вредные и опасные производственные факторы (таблица 42), возникающие при моделировании на компьютере с помощью таких программ как: Honeywell UniSim Design и Methanol TPU.

Таблица 42 – Опасные факторы при работе на компьютере при моделировании процесса синтеза метанола

Факторы (ГОСТ 12.0.003-2015)	Этапы работ			Наименование документа
	Разработка	Изготовление	Эксплуатация	
Отклонение показателей микроклимата	+	+	+	СанПиН 2.2.4.548-96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.

Продолжение таблицы 42

Превышение уровня шума	+	+	+	ГОСТ 12.4.011-89 (ССБТ). Средства защиты работающих. Общие требования и классификация
Отсутствие или недостаток естественного света	+	+	+	СНиП 23-05-95 Естественное и искусственное освещение
Недостаток освещенность рабочей зоны	+	+	+	СНиП 23-05-95 Естественное и искусственное освещение
Электрический ток	+	+	+	ГОСТ 12.1.038-82 Электрическая безопасность. Защитное заземление, зануление.
Нервно-психические перегрузки	+	+	+	СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Гигиенические требования к персональным электронновычислительным машинам и организации работы
Статические физические перегрузки	+	+	+	СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Гигиенические требования к персональным электронновычислительным машинам и организации работы
Перегрузка зрительного аппарата	+	+	+	СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Гигиенические требования к персональным электронновычислительным машинам и организации работы

Выбор данных вредных и опасных производственных факторы производился с использованием ГОСТ 12.0.003-2015 «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация» [20].

### 5.2.1 Анализ вредных факторов на рабочем месте

К вредным факторам производства метилового спирта относится:

**1. Утечка токсичных и вредных веществ.** Сырье и продукты процесса синтеза метанола являются вредными и взрывоопасными веществами. При утечке данные вещества могут привести к поражению кожи человека, ожогам, обладать наркотическим действием, способствовать обморожению, а

также иметь токсическое воздействие. Продуктом данного процесса является метанол (метиловый спирт), он относится к ядовитым (токсичным) веществам, даже при малых концентрациях вызывает ожоги слизистой оболочки человека. Метиловый спирт представляет большую опасность для человека из-за того, что он очень похож по физическим свойствам на этиловый спирт.

В процессе синтеза метанола для нейтрализации кислот используют натриевую щелочь, которая при попадании на кожу вызывает химические ожоги, а при длительном воздействии может вызывать язвы и экземы. Данное вещество крайне опасно для слизистой оболочки человека.

При возникновении аварийного положения на установке технологический персонал должен немедленно сообщить об аварийной ситуации диспетчеру производства, дежурным соответствующих энергетических служб (электроэнергия, пар, вода, воздух и т.д.), вызвать пожарную команду при угрозе пожара, газоспасательную службу, медицинскую помощь.

В состав вредных газов помимо газообразного метанола, которые могут навредить человеку при работе на установке, входят: водород ( $H_2$ ), углекислый газ ( $CO_2$ ), угарный газ ( $CO$ ), азот ( $N_2$ ), диметиловый эфир ( $C_2H_6O$ ), метан ( $CH_4$ ).

Водород, углекислый газ, азот – это инертные вещества при больших концентрациях могут вызвать у человека удушье из-за недостатка кислорода в воздухе.

Угарный газ – вещество сильно токсичное, вызывает поражение нервной системы, дыхательных путей. При повышенных концентрациях у человека вызывает паралич, потерю сознания.

Метан – главным образом оказывает наркотическое воздействие на человека, помимо этого, также возможно резь в глазах, цианоз коже или слизистой оболочки человека.

Диметиловый эфир – производит на человека действие, схожее с алкогольным опьянением, сопровождается эйфорией и анестезирующим эффектом. При долгом воздействии может привести к слабоумию или к психически заболеваниям.

Важно знать какая предельно предельно-допустимая концентрация этих веществ должна быть в воздухе, чтобы они не оказывали сильного влияния на организм человека.

По определению ПДК вещества в воздухе рабочей зоны представлены в таблице 43.

Таблица 43 – Предельно-допустимые концентрации токсичных веществ в воздухе рабочей зоны [21]

Наименование вещества	ПДК рабочей зоны, мг/м <sup>3</sup>	Класс опасности
Метанол	5	3
Диметиловый эфир	200	4
Угарный газ	20	4
Метан	7000	4

К средствам защиты от попадания на кожу вредных химических веществ является резиновые перчатки, лабораторные халаты, шапочки, обувь. Для защиты дыхательных путей от действия вредных химических веществ, служат респираторы, противогазы.

**2. Повышенный шум.** В соответствии с [22], требования по допустимому уровню звукового давления, звука и эквивалентных уровней звука на установке М – 750 по производству метанола не должно превышать 80 децибел.

С физической точки зрения шум рассматривается как звуковой процесс, необходимый для восприятия, мешающий разговорной речи и отрицательно влияющий на здоровье человека. Кроме того, шум может стать причиной утомляемости, глухоты, головокружения, расстройства нервной системы, пищеварительного тракта, психологических заболеваний.

Весь комплекс изменений, возникающих в организме человека при длительном воздействии шума, рассматривается как "шумовая болезнь" [22].

При повышенном уровне шума более 80 децибел в помещениях, где работают компрессоры и насосы рабочие, осуществляющие ремонт и обслуживание оборудования, должны работать в наушниках.

**3. Вибрация.** Вибрация вызывает в организме человека многочисленные реакции, которые являются причиной функциональных расстройств периферийной нервной системы, суставов, крови.

Вредное воздействие вибрации выражается в виде повышенного утомления, головной боли, болей в суставах.

Для уменьшения вибрации оборудования устанавливают амортизирующие прокладки, описанные в нормативных документах [22].

Допустимые уровни вибрации соответствуют значениям по ГОСТ 12.1.012-90, приведенные в таблице 44.

Таблице 44 – Нормируемые параметры вибрации на рабочих местах

Общая вибрация	T, дБ	f, Гц
транспортная	130-110	1-63
транспортно-техническая	120-100	1-63
в производственных помещениях	110-70	1-63

**4. Микроклиматические параметры.** В тёплый период года температура воздуха должна быть 20 – 22°C, а в холодный период 22 – 24°C, относительная влажность воздуха 30 – 60 %, скорость воздуха 0,2 – 0,7 м/с.

Для защиты работников от неблагоприятных метеорологических факторов приборы автоматического и дистанционного управления устанавливаются на выносных панелях и размещаются в закрытых помещениях, находящихся на определённом расстоянии от установки. Контрольно-измерительные приборы делают выносными и располагают в одном месте, которое снабжено навесом, либо крышей, чтобы человек имел возможность работать вне помещения при плохой погоде, также рабочие обеспечиваются индивидуальными средствами защиты.

Метеорологические факторы довольно сильно воздействуют на жизнедеятельность, самочувствие, здоровье и настроение работника. К метеорологическим факторам, влияющим на человека, относятся температура, влажность, скорость движения воздуха.

Эти характеристики обязаны удовлетворять условиям СанПина 2.2.4.548-96 «Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений».

Перегрев или переохлаждение, также контролируется «СанПиН 2.2.4.548-96».

**5. Недостаточная освещенность рабочей зоны.** Правильное освещение помещения и естественно рабочих мест имеет основное значение для охраны труда, сохранения здоровья работников, повышения комфортности и, как результат, подъем производительности труда. Нормы освещенности представлены в таблице 45.

При недостатке освещенности на рабочем месте у оператора может развиваться утомляемость, что может привести к увеличению ошибочных действий. Контролируется по «СНиП 23-05-95 Естественное и искусственное освещение». Для нормализации визуальной обстановки в рабочих помещениях представляют собой осветительные проемы, фонари, прожекторы, защитные устройства [23].

Таблица 45 – Нормы освещенности рабочих мест по ГОСТ Р 55710 - 2013

Наименование помещений, зрительной работы и вида деятельности	$E_{экс}$ , лк	$U_0$ , не менее	R, не более	$R_a$ , не менее	$K_p$ , %, не более
Производственные процессы с дистанционным управлением.	50	0,4	–	20	–
Процессы с частичным применением ручного труда.	150		28	40	
Постоянная ручная работа на производственных установках.	300	0,6	22	80	20
Лаборатории	500		16		10

В случае, если на рабочем месте не хватает естественного света необходимо [24]:

- сократить времени пребывания работника в данном помещении;
- улучшение условий, создаваемых искусственным освещением;
- косметический ремонт помещения с использованием светлых отделочных материалов (т.к. светлые поверхности лучше отражают свет).

**6. Электрический ток.** Опасность электрического тока может возникнуть как на рабочем месте оператора, так и возле любого другого источника тока. Регулируется «ГОСТ 12.1.038-81 Электрическая безопасность. Защитное заземление, зануление».

## **5.2.2 Анализ опасных факторов**

### **1. Электробезопасность.**

Источниками электрической опасности являются:

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

Электробезопасность работающего персонала и посторонних лиц должна обеспечиваться выполнением следующих мероприятий [25]:

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

## **2. Сосуды, работающие под давлением.**

К сосудам, работающим под давлением, относят герметически закрытые емкости для ведения технологических процессов, для хранения и перевозки сжатых, сжиженных и растворенных газов и жидкостей под давлением.

Сосуды, работающие под избыточным давлением, подлежат техническому освидетельствованию (наружному внутреннему осмотру каждые 2 года и гидравлическому испытанию раз в 8 лет).

На каждый сосуд, работающий под давлением, на видном месте должна быть прикреплена металлическая пластина с нанесёнными клеймами следующих паспортных данных:

- наименование или обозначение сосуда;
- рабочее давление, МПа;
- расчётное давление, МПа;
- давление при гидроиспытании, МПа;
- допустимая максимальная и (или) минимальная рабочая температура стенки, °С.

Для управления работой и обеспечения безопасных условий эксплуатации сосуда должны быть оборудованы приборами контроля давления и температуры среды, предохранительными клапанами, запорной арматурой.

## **3. Движущиеся машины и механизмы.**

Движущиеся механизмы относятся к опасным производственным факторам, так как имеется вероятность получения механической травмы при контакте движущейся части механизма с телом человека.

Проявление данной опасности образуется при конструктивных недостатках оборудования, недостаточности освещения, неисправности защитных средств и несоблюдение правил безопасности из-за неподготовленности работников, отсутствие надлежащего контроля над производственным процессом и др.



Для защиты от механического травмирования применяют следующие способы: недоступность для человека опасных объектов; применение устройств, защищающих человека от опасного объекта; применение средств индивидуальной защиты.

Также соблюдать все требования правил техники безопасности при работе с инструментами и быть внимательным на рабочем месте.

### **5.3 Экологическая безопасность**

Экологическая безопасность на предприятии – это целый комплекс мер, направленных на первом этапе на выявление негативных факторов, которые могут повлиять на здоровье или даже жизнь работников предприятия. Основная цель экологической безопасности состоит в достижении устойчивого развития с созданием благоприятной среды обитания и комфортных условий для жизнедеятельности и воспроизводства населения, обеспечения охраны природных ресурсов и биоразнообразия, предотвращения техногенных аварий и катастроф.

#### **1. Выбросы в атмосферу.**

В производстве метанола имеют место газовые выбросы, не поддающиеся утилизации и содержащие загрязняющие вещества, такие как окись углерода, двуокись азота, двуокись серы, метанол, аммиак.

Выбросы газов в атмосферу разделяются на:

- а) постоянные и периодические выбросы газов, обусловленные ведением нормального технологического процесса;
- б) периодические выбросы газов, обусловленные нарушением технологического процесса;
- в) периодические выбросы газов в период пуска и остановки производства.

Указанные газы выбрасываются через выхлопные трубы на высоте, обеспечивающей рассеивание вредностей в приземном слое атмосферы до концентраций, не превышающих предельно-допустимых.

Все периодические сбросы газов из агрегата производства метанола М-750 при пусках и выводах на нормальный режим, а также при остановках на ремонт направляются на сжигание на факел высотой 65 м, входящий в состав производства метанола, с окончательной продувкой системы азотом.

## **2. Выбросы в гидросферу.**

Из производства метанола имеют место как постоянные, так и периодические стоки, содержащие вредные вещества. Все стоки направляются на биологическую очистку в зависимости от состава вредных веществ.

В случае аварийных остановок и остановок агрегата на ремонт для опорожнения оборудования в каждой зоне предусмотрены аварийные дренажные емкости для предотвращения залповых выбросов в окружающую среду.

В агрегате М – 750 производства метанола неиспользуемые жидкие отходы отсутствуют.

## **3. Выбросы в литосферу.**

Твердыми выбросами производства синтеза метанола являются: отработанный катализатор гидрирования органических сернистых соединений, отработанный катализатор конверсии метана, отработанный катализатор синтеза метанола, а также отработанные адсорбенты подготовки и очистки газов.

Данные твердые отходы производства могут быть направлены на переработку в качестве вторичного сырья или вывезены в специально организованный полигон отходов для исключения загрязнения окружающей среды.

## **5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях**

Технологические процессы на установке М – 750 относятся к взрывопожароопасному производству, вследствие ведения технологического процесса при наличии горючих, взрывоопасных продуктов.

Причины возникновения пожара:

- возгорание взрывопожарных веществ от электроэнергии высокого напряжения;
- возгорание взрывопожарных веществ, обусловленное нарушением герметичности аппаратов и трубопроводов из-за коррозии;
- возгорание взрывопожарных веществ, обусловленное их возможностью накапливать заряды статического электричества при транспортировании.

Мероприятия для обеспечения безаварийной работы установки [26]:

- все стадии технологического процесса непрерывны и склонны к устойчивому протеканию;
- при соблюдении правил эксплуатации процесс не обладает возможностью взрыва внутри технологической аппаратуры;
- контроль и управление процессом осуществляется автоматически и дистанционно из операторной с использованием электронной системы приборов;

Общие мероприятия для предотвращения пожара:

- оповестить пожарную охрану;
- сообщить руководству предприятия;
- включить сигнализацию, системы дымоудаления, пожаротушения;
- обеспечить эвакуацию работников, не участвующих в ликвидации пожара.

На установке М – 750 предусмотрены средства пожаротушения [27], (огнетушители – пенные ОХП-10, ОПС-10г, углекислотные ОУ-5, ОУ-8; кошмы, ящики с песком, лопаты и т.д.); стационарная система пенотушения открытой насосной; водяная оросительная система колонных аппаратов; пожарные краны в помещении компрессорной.

## **Заключение.**

В данной работе был проведен литературный обзор физико-химических свойств синтеза метанола, обзор математических моделей синтеза метанола и обзор современных катализаторов.

В практической части в ходе исследования работы агрегата синтеза метанола ООО “Сибметахим” М – 750 при повышении расхода синтез-газа от 2200 до 4400 тыс. нм<sup>3</sup>/час результаты показали, что расход метанола-ректификата растет в большей степени с повышением давления и уменьшением температуры синтез-газа. Повышение расхода синтез-газа главным образом влияет только на активность первой полки катализатора, причем, повышение расхода синтез-газа увеличивает срок службы работы катализатора.

Анализ технологических параметров узлов сепарации и ректификации работы агрегата М – 750 в ходе повышения расхода синтез-газа от 2200 до 4400 тыс. нм<sup>3</sup>/час показал, что расход метанола-ректификата увеличивается в 1,81 раза. Расходы тепловой энергии в ребойлер и конденсатор для колонны отгона легких фракций увеличиваются в 1,57 и 0,007 раза соответственно, а для основной колонны расходы тепловой энергии в ребойлер и конденсатор увеличиваются в 1,81 раза.

Анализ технологических параметров узла компрессии конвертированного газа работы агрегата М – 750 в ходе повышения расхода синтез-газа от 2200 до 4400 тыс. нм<sup>3</sup>/час показал, что расход энергии на компримирование увеличивается в среднем в 1,82 раза, расход тепловой энергии на охлаждение компримированного синтез-газа увеличивается в среднем в 1,74 раза.

В целом увеличение расхода синтез-газа приводит к повышению расхода метанола-ректификата, без каких-либо конструктивных изменений агрегата М – 750. Главным минусом данной модернизации является увеличение расходов тепла и энергии.

## Список литературы

1. Писаренко Е.В., Писаренко В.Н., Саркисов П.Д. Технология процесса синтеза метанола из низконапорного природного газа / Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. – 2008. – № 1. – с. 111–113.
2. Creon – конференция Метанол 2017. [Электронный ресурс]. — Режим доступа. — URL: <http://www.creonenergy.ru/consulting/detailConf.php?ID=120456> – свободный (дата обращения: 24.11.2018).
3. Кемалов Р.А. Технологии получения и применения метанола: учебное пособие / Р.А. Кемалов, А.Ф. Кемалов Р. - Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2017. –167с.
4. Г.В. Мещеряков, А.И. Казаков. Колонны синтеза метанола с повышенным выходом продукта / Г. В. Мещеряков, А. И. Казаков// Башкирский химический журнал. –2007. –Том 14. №4. –С 47-48.
5. Розовский А.Я., Лин Г.И. Теоретические основы процесса синтеза метанола. – М.:Химия, 1990. – 272 с.
6. М. М. Караваев. Технология синтетического метанола. /Под ред. проф. М. М. Караваева. – М.: Химия, 1984. – 240 с.,ил.
7. Сазонов И.В. Катализаторы синтеза метанола. // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2010. - №2. – с. 117 – 122.
8. Академия Конъюнктуры Промышленных Рынков. Обзор современных катализаторов синтеза метанола [Электронный ресурс]. — Режим доступа. — URL: [http://newchemistry.ru/letter.php?n\\_id=883](http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=883)– свободный (дата обращения: 24.11.2018).
9. Попок Е.В.
10. К.М. 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).

11. 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).
12. 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).
13. 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).
14. Розовский А.Я., Лин Г.И. Теоретические основы процесса синтеза метанола. – М.:Химия, 1990. – 272 с.
15. Попок Е.В., Юрьев Е.М., Кравцов А.В. Исследование синтеза метанола на моделирующей программе // Издательство Томского политехнического университета. – 2011 г.
16. Гаврикова Н.А., Тухватулина Л.Р., Видяев И.Г. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение, Издательство Томского политехнического университета, 2014 год.
17. Приказ от 12апреля 2011г. N 302н “Об утверждении перечня вредных и(или)опасных производственных факторов и работ, при выполнении которых проводятся предварительные и периодические медицинские осмотры (обследования), и порядка проведения обязательных предварительных и периодических медицинских осмотров(обследований) работников, занятых на тяжелых работах с вредными и (или) опасными условиями труда”.
18. Конституция Российской Федерации (принята всенародным голосованием 12.12.1993) (с учетом поправок, внесенных Законами РФ о поправках к Конституции РФ от 30.12.2008 № 6-ФКЗ, от 30.12.2008 № 7-

- ФКЗ, от 05.02.2014 № 2-ФКЗ, от 21.07.2014 № 11-ФКЗ) // Собрание законодательства РФ. - 04.08.2014. - № 31. - ст. 4398; Официальный интернет-портал правовой информации - <http://pravo.gov.ru/> - 2014. - 21 июля.
19. Федеральный закон от 17.07.1999 N 181-ФЗ "Об основах охраны труда в Российской Федерации" (ред. от 09.05.2005, с изм. от 26.12.2005) // СПС Консультант.
  20. ГОСТ 12.0.003-2015. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация. - М.: Стандартинформ, 2010. – 20с.
  21. ГН 2.2.5.1313-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.
  22. ГОСТ 12.4.011-89. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Средства защиты рабочих. Общие требования и классификация. - М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. – 8с.
  23. СНиП 23-05-95 «Естественное и искусственное освещение».
  24. ГОСТ Р 55710 - 2013. Освещение рабочих мест внутри зданий. Нормы и методы измерений. - М.: Стандартинформ, 2016. – 20с.
  25. ГОСТ Р 12.1.019-2009 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.
  26. Горячев С.А., Клубань В.С. Пожарная профилактика технологических процессов производств. М.: ВИПТШ МВД СССР, 1983.
  27. Приказ Ростехнадзора от 25.03.2014 N 116 [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/542627299> (дата обращения 05.05.2020).