

*Наведено результати розробки комп'ютерної моделі процесу синтезу метанола, яка дозволяє знаходити оптимальні значення технологічних параметрів, відслідковувати зниження активності каталізатора і проводити розрахункові дослідження*

*Ключові слова: синтез метанола, комп'ютерне моделювання, програмний комплекс*

*Приведены результаты разработки компьютерной модели процесса синтеза метанола, которая позволяет находить оптимальные значения технологических параметров, отслеживать снижение активности катализатора и проводить расчетные исследования*

*Ключевые слова: синтез метанола, компьютерное моделирование, программный комплекс*

*In this article we show results by the development of a computer model for the methanol synthesis process, allowing to find optimal values for process parameters, monitor the decrease in catalyst activity and carry out computational studies*

*Key words: methanol synthesis, computer modeling, software package*

# АНАЛИЗ И ОПТИМИЗАЦИЯ ХТС ПРОЦЕССА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА С ПОМОЩЬЮ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

**У.Ю. Осипенко**

Старший преподаватель

Кафедра ресурсосберегающих технологий

Санкт-Петербургский государственный

Технологический институт (Технический университет)

Московский пр.26, Санкт-Петербург, Россия, 190013

Контактный тел.: (812) 316-22-61

E-mail: uliana@ntik.ru

## 1. Введение

Синтез метанола – один из широко применяемых в промышленности способов переработки углеводородного сырья и в частности природного газа. Ежегодно растет спрос на метанол как сырье для получения формальдегида, аминов, уксусной кислоты, растворителей и др.

Каталитический синтез метанола из оксида углерода и водорода в настоящее время является практически единственным промышленным методом получения метанола, а все используемые в настоящее время процессы отличаются друг от друга вариантами технологических схем, целью которых является достижения максимальной эффективности использования ресурсов.

Проблема повышения эффективности данного процесса многократно исследовалась. Однако работ, связанных с задачами анализа и оптимизации процесса синтеза метанола методами компьютерного моделирования, не так много. Еще меньше компьютерных программных продуктов как эффективного и удобного инструментария для проведения собственного оперативного анализа и оптимизации технологических процессов. А в связи с многочисленными работами, проведенными в области разработки новых катализаторов процесса синтеза метанола и исследования кинетики на них, можно сделать вывод о неактуальности существующих разработанных компьютерных моделей данного процесса.

Таким образом, встает задача о разработке современного программного комплекса для решения задач анализа и оптимизации процесса синтеза метанола.

Подобные компьютерные комплексы – чрезвычайно наукоемкий продукт, ведь их структура формируется для конкретного процесса и базируется на знании его теоретических, физико-химических и технологических основ. Их создание связано с необходимостью систематизации и развития этих знаний, создания и модификации математических моделей процессов и методов их решения. [1].

## 2. Постановка цели

Важной задачей для промышленного производства метанола из синтез-газа является проблема повышения технологической и экономической эффективности этого процесса.

Наряду со способами решения этой проблемы за счет внедрения новых катализаторов и совершенствования конструкций реакторных устройств, большое практическое применение находит оптимизация технологических параметров процесса синтеза метанола с помощью имитационного моделирования. При этом необходимо решать следующие задачи:

- выработка оптимальной стратегии изменения технологических параметров промышленного синтеза метанола с учетом дезактивации катализатора;
- своевременное изменение технологических параметров с целью недопущения перегрева катализатора;
- учитывая ограниченность анализов по составом потоков на производстве, возникает задача определения значений составов всех потоков схемы синтеза, для оперативного принятия решения по изменению расхода продувочных газов с целью уменьшения инертов в рециркуляционном газе.

Целью настоящей работы является решение перечисленных задач для промышленного производства.

### 3. Объект исследований

Процессы синтеза метанола проводятся в проточных реакторах, используемых в циркуляционной схеме. Одним из наиболее часто применяемых является реактор полочного типа с байпасом холодного газа. На рис. 1 представлены две возможные блок-схемы с таким реактором. Катализатор в нем размещен в виде отдельных слоев, между которыми расположены устройства для распределения вводимого холодного газа.

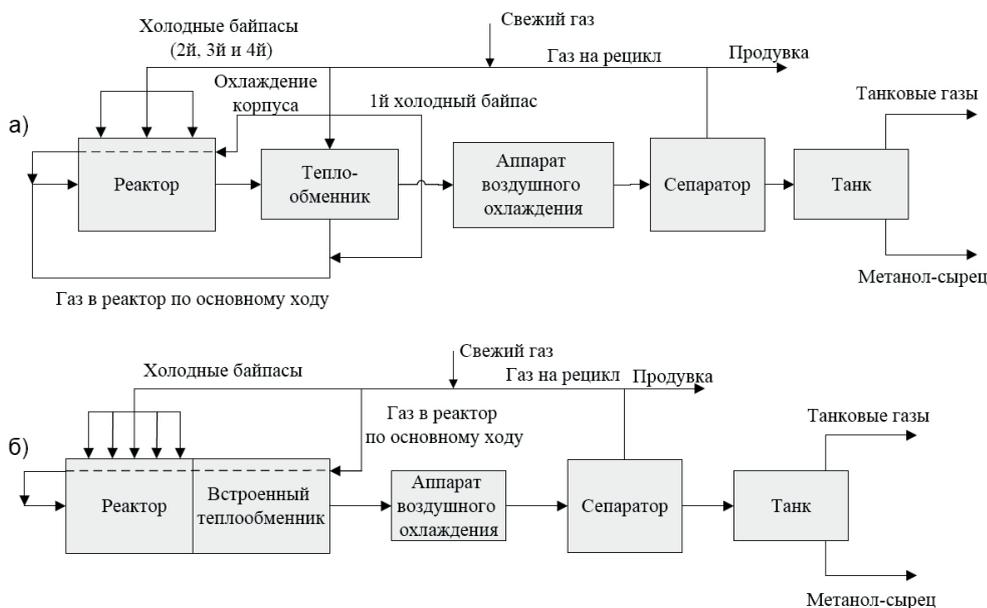
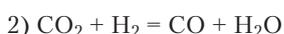


Рис. 1. Блок-схема процесса синтеза метанола: а) – схема с четырехполочным реактором синтеза, б) – схема синтеза с пятиполочным реактором

### 4. Кинетика процесса синтеза метанола

Перед построением модели ХТС была изучена кинетика синтеза метанола и проведен выбор наиболее подходящих для данных условий синтеза кинетических моделей. Для этого были проанализированы существующие описания процесса, основанные на различных представлениях о механизме синтеза метанола [2-6].

Для синтеза метанола обсуждаются гипотезы: «Синтез из CO» и «Синтез из CO<sub>2</sub>». Анализ моделей, основанных на различных представлениях о механизме синтеза, показал, что они практически одинаково удовлетворительно описывают наблюдаемую кинетику в рабочем интервале изменения концентраций компонентов, поэтому могут быть использованы при моделировании кинетических процессов, протекающих в реакторе. Для моделирования была выбрана кинетическая модель синтеза из CO как теоретически наиболее обоснованная:



Стремление к максимально полному учету в кинетической модели реального поверхностного механизма приводит к усложнению её формы и к увеличению числа кинетических параметров. Часто это приводит к ситуации “излишней информационной насыщенности” кинетической модели и затрудняет использование выведенных уравнений в моделях более высокого уровня. Поэтому при формировании кинетической модели должна решаться своего рода оптимизационная задача:

- разумное соответствие модели реальному механизму,
- достаточная простота уравнений, ограниченное число параметров.

В данной работе был проведен кинетический анализ процесса синтеза метанола. На основе литературных данных, содержащих результаты экспериментальных исследований, кинетические модели и их параметры, была проведена дискриминация альтернативных моделей и выбраны адекватные экспериментальным данным.

Уравнение Караваева [2] для реакции синтеза метанола, как признали сами авторы, не описывает кинетику адекватно. Модель Шуба, Темкина [3] и Розовского [4] нагружены большим количеством параметров, что затрудняет корректировку ко-

эффициентов этой модели.

Для синтеза метанола было выбрано уравнение Померанцева [4], приведенное к виду (1), для реакции конверсии оксида углерода – достаточно простое уравнение Караваева (2).

$$u_c = k_1 \cdot \left[ C_{H_2} \cdot P \cdot \left( \frac{C_{CO}}{C_{CH_3OH}} \right)^{0.25} - \frac{1}{\sqrt{K_{p,c}}} \cdot \left( \frac{C_{CH_3OH}}{C_{CO}} \right)^{0.25} \right], \quad (1)$$

$$u_k = k_2 \cdot \left( P_{H_2} \cdot P_{CO_2} - \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{K_{p,k}} \right), \quad (2)$$

где  $C_{CO}, C_{H_2}, C_{CH_3OH}$  – мольные доли водорода, оксида углерода,  $P$  – давление газа,  $k_1, k_2$  – константы реакции,  $K_{p,c}$  и  $K_{p,k}$  – константы равновесия реакции синтеза и реакции конверсии соответственно,  $P_{H_2}, P_{CO_2}, P_{CO}$  и  $P_{H_2O}$  – парциальные давления реагентов.

В литературе предложено множество вариантов для расчета констант равновесия синтеза метанола, однако для моделирования были выбраны константы равновесия (3), выведенные для условий высокого давления [7]:

$$\lg K_{p,c} = 3749 \cdot \frac{1}{T} - 9.281 \cdot \lg T + x \cdot T^2 + y \quad (3)$$

$$\lg K_{p,k} = -2167 \cdot \frac{1}{T} + 0.521 \cdot \lg T - m \cdot T^2 + h,$$

где x, y, m и h – коэффициенты, меняющиеся с изменением давления газа, T – температура, °C.

### 5. Построение модели ХТС

Корректировка кинетических коэффициентов выбранных уравнений проводилась сопоставлением состава газа, рассчитанного по модели с составом газа, полученным экспериментально на промышленной колонне. Расчет дифференциальных уравнений проводился методом Эйлера с пересчетом.

При разработке модели сепаратора использовалось уравнение (4) для расчета константы фазового равновесия:

$$k_i = \lambda_i(T) / P \quad (4)$$

в котором для расчета летучестей компонентов, были получены температурные зависимости (5) для условий промышленного синтеза:

$$\lambda_i(T) = \lambda_i(28,6) * (1 + \alpha_i * \Delta T + \beta_i * \Delta T^2) \quad (5)$$

где T – температура, °C, ΔT = T - 28.6; P – давление, МПа; α, β – температурные коэффициенты, рассчитанные для рабочего диапазона давлений и температур.

При моделировании многополочная колонна синтеза была представлена в виде последовательно соединенных реакторов идеального вытеснения.

Для расчета теплообменников и построения модели теплообмена использовались уравнения теплопередачи и теплового баланса, учитывалась неадиабатичность реактора, то есть рассчитывалось количество теплоты, отдаваемое охлаждающему газу.

Расчет циркуляционной схемы проводился методом простых итераций. В качестве начального приближения для рециркулирующего газа были взяты усредненные за несколько месяцев значения.

### 6. Программная реализация

Разработанная модель ХТС синтеза метанола была программно реализована с помощью среды программирования Delphi. Данная среда программирования отличается легкостью и гибкостью, обеспечивает визуальное проектирование пользовательского интерфейса, имеет развитый объектноориентированный язык и простые и мощные средства доступа к БД. В разработке используется "легковесная" СУБД SQLite, поскольку для данной задачи не требуется работа с распределенной БД. СУБД SQLite – это простая, быстрая и надежная система, при этом БД физически размещается в одном файле, что облегчает доступ к ней.

### 7. Структура и назначение разработанного ПО

Разработанное программное обеспечение включает в себя следующие модули:

1. *Модуль расчета выбранной циркуляционной схемы синтеза метанола*

Перед работой с программой необходимо в меню выбрать схему синтеза. Расчет осуществляется по входным параметрам, таким как свежий газ на установку, температуры, заданные на регуляторах (в том числе температуры входов на полки реакторов), начальные приближения состава газа в рециркуляционном потоке и другие. На рис. 2(а) показано окно программы для расчета схемы синтеза по входным параметрам.

Значения входных параметров могут быть заданы вручную, или загружены из файла базы данных.

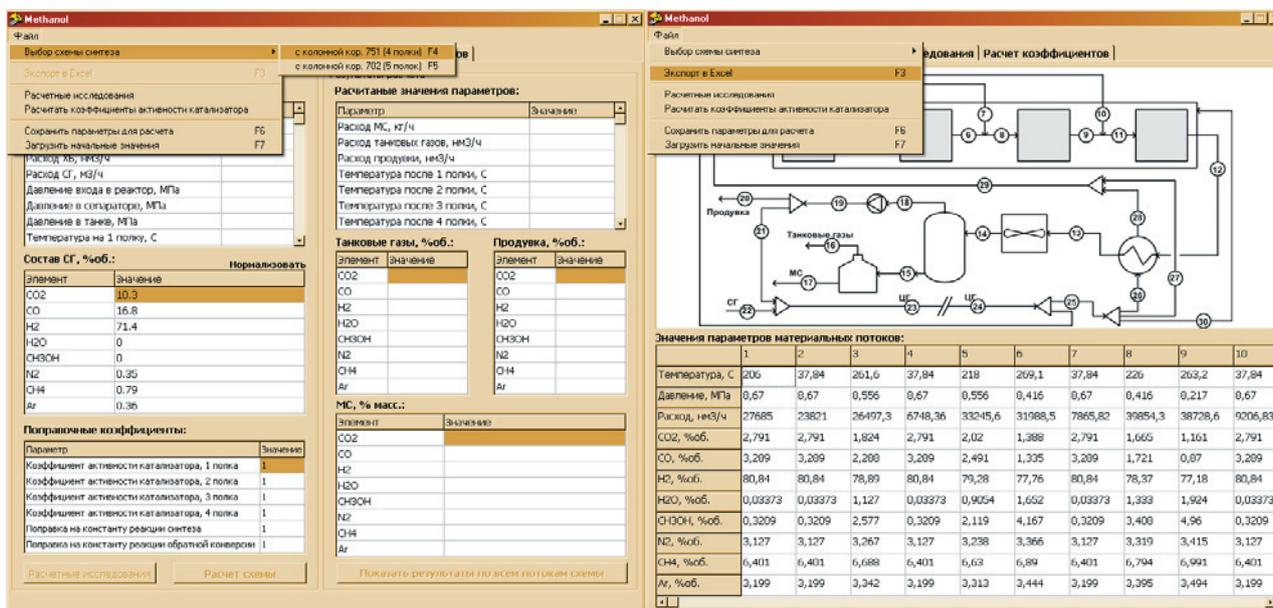


Рис. 2. Окно программы: а) вкладка «Расчет схемы» б) вкладка «Все потоки схемы»

Результаты расчета по основным параметрам (расход и состав метанола-сырца на выходе, температуры в колонне синтеза, состав и расход продувочных газов и другие) отображаются в том же окне, где указывались значения входных параметров. Для вывода значений параметров всех потоков схемы предусмотрена отдельная вкладка, на которой данные по всем потокам сведены в таблицу. На рис. 2(б) приведено окно с вкладкой «Все потоки схемы». Для удобства на вкладке отображается выбранная при расчете схема синтеза метанола с пронумерованными потоками, которым соответствуют столбцы таблицы.

Для возможности дальнейшей работы с полученными данными предусмотрен их экспорт в MS-Excel.

2. *Модуль, позволяющий проводить исследования влияния изменения различных варьируемых параметров на работу всей ХТС.* Данный модуль позволяет для каждого режима работы схемы найти оптимальные значения технологических параметров.

ПО позволяет выбрать варьируемый параметр из довольно обширного списка, куда входят и температуры потоков, и расходы холодных байпасов, и данные по свежему газу, и другие. Расчет проводится

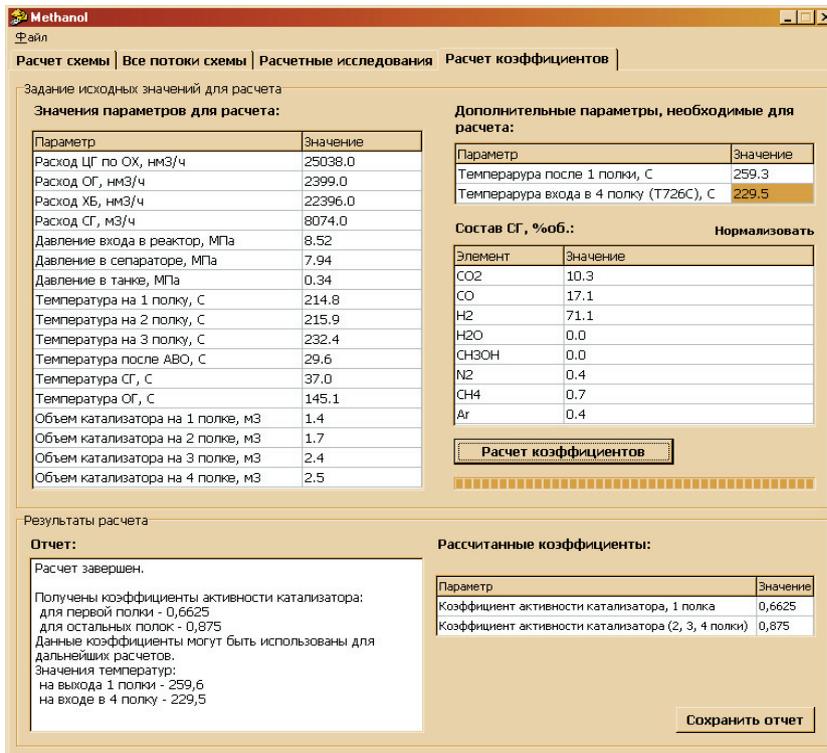


Рис. 4. Окно программы вкладка «Расчет коэффициентов»

в заданном пользователем диапазоне значений. Сначала схема рассчитывается для нижнего заданного значения, далее делаются шаги по варьируемому параметру и на каждом шаге снова рассчитывается схема, как если бы этот параметр изменялся дискретно. Возможное количество шагов от 1 до 500. Результаты расчета представляются в табличном и графическом виде. Для того, чтобы не перегружать график, доступен выбор параметров для отображения (рис. 3).

Предусмотрена возможность экспорта результатов расчета в MS-Excel.

Это позволяет самостоятельно выбрать наиболее подходящие параметры процесса для заданного режима работы установку синтеза метанола.

В результате исследований на модели была выявлена зависимость активности катализатора от температурного профиля колонны, а именно, установлено, что активность на первой полке может быть оценена по разогреву на этой полке, а средняя активность катализатора на второй, третьей и четвертой полках – по температуре входа на четвертую полку.

В связи с этим был разработан:

3. *Модуль расчета коэффициента активности катализатора* (рис. 4). Который позволяет решать обратную задачу, состоящую в определении коэффициента активности по

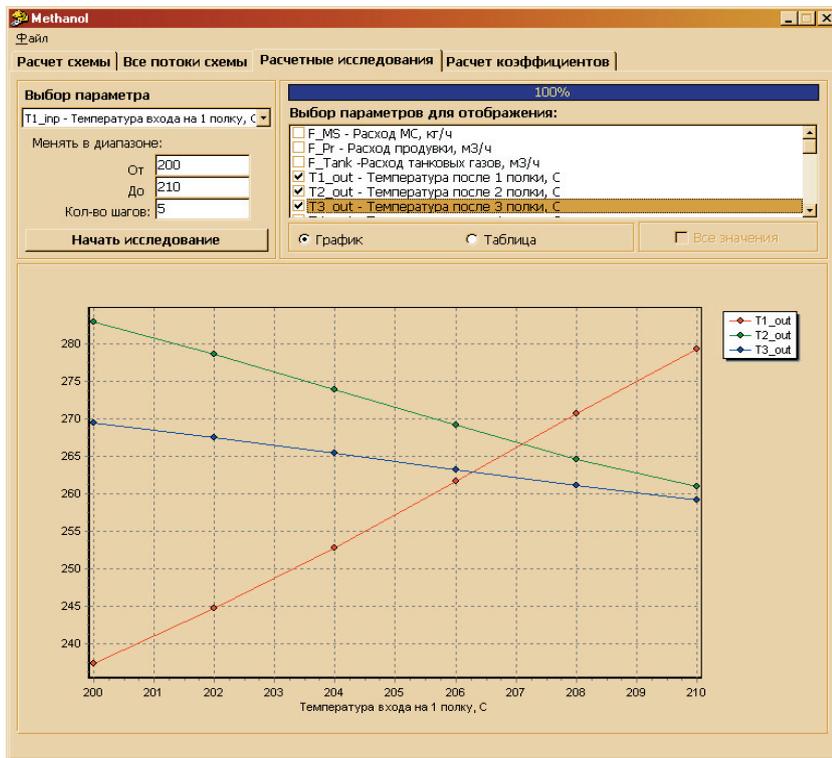


Рис. 3. Окно программы вкладка «Расчетные исследования»

дополнительной информации об объекте, то есть по значениям температуры после 1-й полки и температуры входа на 4-ю полку реактора. Решение обратной задачи проводилось методом деления шага пополам.

По результатам расчетов коэффициентов активности было установлено, что при загрузке нового катализатора в течение первых месяцев его активность на первой полке уменьшается с более высокой скоростью, чем на остальных, а далее до конца срока службы катализатора (два года) наблюдается равномерное падение активности на всех полках.

Можно сказать, что получаемые в результате расчетов данные могут быть использованы для оптимизации процесса замены катализатора.

---

## 8. Выводы

---

Разработанное ПО позволяет: оперативно отслеживать и предсказывать изменения, происходящие в системе синтеза, снизить вероятность перегрева катализатора, отследить снижение его активности по каждой из полок реактора, своевременно решать задачу изменения расхода продувки для снижения инертов в рециркулирующем газе и, при проведении на нем расчетных исследований, дает возможность найти оптимальные значения технологических параметров.

ПО используется на действующем производстве.

---

## Литература

1. Кравцов, А.В. Компьютерный анализ технологических процессов [Текст] : учеб. пособие. / А.В. Кравцов, А.А. Новиков, П.И. Коваль. – Новосибирск : Наука. Сиб. предприятие РАН, 1998. – 216 с.
2. Караваев, М.М. Производство метанола [Текст] / М.М. Караваев, А.П. Мастеров – М. : Химия, 1973.- 160 с.
3. Шуб, В.С. Кинетика синтеза метанола и гидролиза метанола на медьсодержащем катализаторе [Текст] / В.С. Шуб, В.Д. Кузнецов, Р.А. Иванова и др. // Кинетика и катализ. – 1985. – Т. 26, №2. – С. 349–355.
4. Розовский, А.Я. Теоретические основы процесса синтеза метанола [Текст] / А.Я. Розовский, Г.И. Лин – М.: Химия, 1990. – 272 с.
5. Бобров, Н.Н. Особенности кинетики реакции конверсии метана на никелевых катализаторах [Текст] / Н.Н. Бобров, И.И. Боброва, В.А. Собякин // Кинетика и катализ. – 1993. – Т.34, №4. – С. 686–690.
6. Новиков, А.А. Прикладная кинетика процессов на основе синтез-газа [Текст] / А.А. Новиков. – Томск : Изд.Томского университета, 2001. – 156с.
7. Померанцев, В.М. Равновесие синтеза метанола при повышенных давлениях [Текст] / В.М. Померанцев, А.В. Редин, А.Ф. Туболкин // Химическая промышленность. – 1998. – №6. – С. 53–64.