

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ ПРОЦЕСУ ТА РЕАКТОРА СИНТЕЗУ МЕТАНОЛУ

Должко К. В., Безносик Ю. О.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРОЦЕССА И РЕАКТОРА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

Должко Е. В., Безносик Ю. А.

COMPUTER SIMULATION OF TECHNOLOGICAL SCHEME OF THE PROCESS AND METHANOL SYNTHESIS REACTOR

Dolzhko K., Beznosyk Yu.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Київ, Україна
kdolzhko@gmail.com

У статті розглянуто застосування моделюючих програм на прикладі симулятора ChemCAD для моделювання складних хіміко-технологічних систем. Розраховано технологічну схему синтезу метанолу. Розроблено математичну модель реактору синтезу метанолу.

Ключові слова: універсальна моделююча програма, розрахунок хіміко-технологічних схем, синтез метанолу, реактор синтезу метанолу

В статье рассмотрено применение моделирующих программ на примере симулятора ChemCAD для моделирования сложных химико-технологических систем. Рассчитана технологическая схема синтеза метанола. Разработана математическая модель реактора синтеза метанола.

Ключевые слова: универсальная моделирующая программа, расчет химико-технологических схем, синтез метанола, реактор синтеза метанола

The article describes the use of modeling software for example ChemCAD simulator for modeling of complex chemical processes. The technological scheme of methanol synthesis has been calculated. A mathematical model of a methanol synthesis reactor has been developed.

Keywords: universal simulation program, calculation of chemical-technological schemes, methanol synthesis, methanol synthesis reactor

ВСТУП

В даний час за значенням і масштабами виробництва метанол є одним з найважливіших органічних продуктів, що випускаються хімічною промисловістю. Бурхливий ріст промислового синтезу метанолу обумовлений постійно зростаючим різноманіттям сфер його застосування. Він є сировиною для виробництва формальдегіду, диметилтерефталата, метилметакрилату, лентаеритрита, синтетичного ізопренового каучуку. Він використовується у виробництві фотоплівки, різних амінів, полівінілхлоридних, карбомідних та іонообмінних смол, при виробництві барвників і

напівпродуктів, у вигляді розчинника, у тому числі в лакофарбовій промисловості. У великій кількості метанол витрачається для одержання різних хімікатів, наприклад хлорофосу, фталофоса, карбофоса, хлористого і бромистого метила, різних ацеталей та ін. В останні роки метанол почали використовувати для виробництва оцтової кислоти, натрієвої солі нітрил три оцтової кислоти, ведуться розробки по використанню метанолу як дешевого пального по створенню метанольних паливних елементів. Тому, комп'ютерне моделювання технологічної схеми виробництва метанолу є задачею актуальною.

Розроблення нового хімічного виробництва або вдосконалення наявного завжди пов'язані з розв'язанням низки задач з розрахунку хіміко-технологічних схем (ХТС) та їх аналізу в різних умовах функціонування. Складність розв'язку таких задач пов'язана насамперед з тим, що найчастіше схеми складаються із великої кількості апаратів і для більш ефективної роботи такі схеми мають низку зворотних зв'язків. Тому для розрахунку ХТС було розроблено багато методів розрахунку та структурного аналізу, які знайшли втілення у сучасних комп'ютерних засобах моделювання ХТС [1].

Системний аналіз складних хіміко-технологічних систем – це найважливіший етап дослідження хіміко-технологічних виробництв, мета якого знайти найкращий варіант проектного рішення при створенні нового або при реконструкції існуючого виробництва. Оскільки ХТС слід розглядати як складні системи, що можуть бути формалізовані, то їх дослідження проводять із застосуванням сучасних методів та програмних засобів аналізу складних систем.

Рішення задач моделювання складних ХТС в наш час неможливо без використання сучасних програмних засобів.

Перший етап комп'ютерного моделювання ХТС почався з переведення розрахунку матеріальних і теплових балансів ХТС із ручного на комп'ютерне, ознаменувався появою першої моделюючої системи в 1958 р. *Flexible Flowsheet*. Протягом 60-70-х рр. було створено кілька десятків універсальних моделюючих програм (УМП): *Flexible Flowsheet*, *Cheops*, *Chevron*, *SreedUp*, *Macsim*, *Network67*, *Chess*, *Pacer 245*, *Flowtran*, *Flowpack*, *Process* та ін. У Радянському Союзі було розроблено кілька моделюючих програм: РСС і РОСС, АСТР і БАСТР (ДІАП), НЕФТЕХИМ (ВНИПИНЕФТЬ) та ін [1, 2].

Вироблена загальна концепція УМП для моделювання ХТС, має чотири складові:

- 1) Організуюча програма.
- 2) Бібліотека модулів для розрахунку хіміко-технологічних апаратів.
- 3) Банк фізико-хімічних властивостей.
- 4) Бібліотека математичних модулів.

Дійсний розквіт комп'ютерного моделювання почався з появою персональних комп'ютерів. Натепер із загальної величезної кількості виділилися чотири УМП, які лідирують у світі: *Aspen Plus*, *Hysys*, *ChemCAD*, *Pro/II* [2–5]. Ці УМП мають великі бібліотеки технологічних модулів, банки фізико-хімічних властивостей й обладнані зручним для користувача інтерфейсом. Їх широко використовують для проектування нових ХТС і при реконструкції діючих. Нині більшість організацій та підприємств в Україні та країнах СНД, а також навчальні інститути використовують для розрахунків у якості УМП одну з програм *Aspen Plus*, *Hysys*, *ChemCAD* або *Pro/II* [2–5].

Основні компонентами УМП для моделювання хіміко-технологічних процесів такі: стаціонарні моделі основних операцій, термодинамічні моделі, банки даних,

інтерфейс для зв'язку з іншими програмами, банки даних властивостей речовин, засоби обробки тексту, електронні таблиці, фрагменти *CAD*.

Програмні продукти мають свої загальні й відмінні риси, але основний спектр їхніх можливостей значною мірою збігається. В усіх УМП у процесі моделювання виконуються такі основні кроки: побудова ХТС – визначення апаратів та з'єднуючих потоків; визначення речовин; специфікація термодинамічних моделей розрахунку та дані речовин; визначення вхідних потоків; специфікації для основних операцій і цільових продуктів; безпосереднє моделювання процесу; контроль і перевірка результатів.

Розглянемо роботу універсальної моделюючої програми на прикладі програми *ChemCAD* [6]. Програма *ChemCAD* може моделювати хімічні, нафтохімічні, фармацевтичні та екологічні процеси. Цей продукт відрізняється від інших вищезгаданих програм тим, що в одному інтерфейсі реалізовано можливість моделювання як статичної, так й динамічної процесів. Крім звичайного розрахунку схеми або процесу, програма пропонує можливість аналізувати чутливість процесів, вирішувати задачі оптимізації, робити оцінку вартості. В програмі є спеціальний інтелектуальний засіб, що згідно вхідним даним пропонує найбільш релевантний метод розрахунку термодинамічних властивостей. Крім того, програма може працювати у взаємодії з зовнішнім джерелом даних – таблицями *Excel*. Із допомогою програми *ChemCAD*, можна вирішити більшість задач, що виникають при розробці нових та вдосконаленні існуючих технологічних схем.

МЕТА ТА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єктом дослідження є технологічна схема виробництва метанолу.

Метою даного дослідження є комп'ютерний розрахунок хіміко-технологічної схеми виробництва метанолу в комп'ютерному середовищі *ChemCAD* та математичне моделювання реактора синтезу метанолу.

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати такі задачі:

- провести системний аналіз технологічної схеми виробництва метанолу;
- в комп'ютерному середовищі *ChemCAD* розрахувати матеріальні баланси схеми виробництва метанолу;
- дослідити кінетику синтезу метанолу;
- провести математичне моделювання реактора синтезу метанолу.

РОЗРАХУНКУ СХЕМИ СИНТЕЗУ МЕТАНОЛУ В СЕРЕДОВИЩІ *ChemCAD*

Останнім часом, широке розповсюдження отримали схеми виробництва метанолу на низькотемпературних каталізаторах при доволі низькому тиску. Процес проводять в основному при 5...10 МПа на каталізаторах які містять мідь (розміром 5×5 мм) з рециркуляцією газової суміші.

Розрахунок технологічних параметрів потоків в залежності від складності самої технологічної схеми, праце місткий процес. Тому створення спрощеної моделі дозволяє з більшою чи меншою точністю, розрахувати ці параметри. Використання симулятора *ChemCAD* дозволяє це зробити за допомогою операційних моделей апаратів з бібліотеки, розміщенням їх на схемі і з'єднанням їх потоками.

Програма *ChemCAD* дозволяє створити спрощену модель технологічної схеми синтезу метанолу при низькому тиску. Можливості *ChemCAD* дозволяють відносно швидко та наглядно відобразити обрану технологічну схему за рахунок доволі великої кількості апаратів в бібліотеці *ChemCAD* та параметрів хімічної технології [6].

Процес моделювання в *ChemCAD* містить наступні основні кроки: визначення технічних одиниць; створення схеми потоків; відбір блоків; вибір параметрів термодинаміки; визначення вхідних потоків; визначення параметрів устаткування; моделювання [6].

Етапи створення моделі технологічної схеми синтезу метанолу: вибір компонентів з *Component List*; визначення розмінностей параметрів (*Format* → *Engineering Unit*), які приймають участь у процесі; використовуючи *Graphics Palette*, з бібліотеки в обираємо апарати, які найбільш точно описують процес синтезу метанолу при низькому тиску: *Mixer* (Змішувач), *Divider* (Дільник), *Heat Exchanger* (Теплообмінник), *Separator* (Сепаратор), *Reactor* (Реактор), *Tank* (Ємкість); введення технологічних параметрів апаратів та даних про вхідні потоки проводять в режимі моделювання (*Run Simulation*), після з'єднання апаратів всіма потоками в режимі редагування (*Edit Flowsheet*).

Для розрахунку схеми синтезу метанолу була розроблена схема (рис. 1) в середовищі *ChemCAD*.

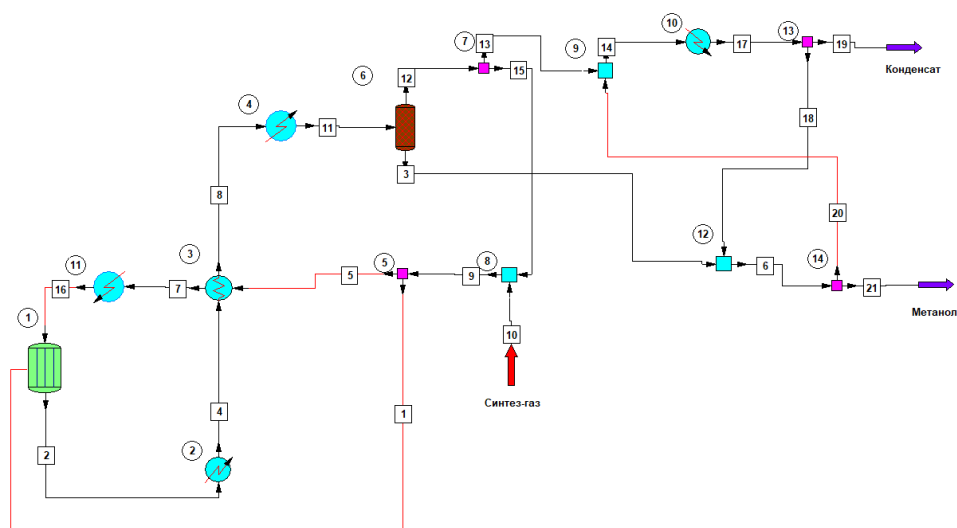


Рис.1. Схема розрахунку матеріальних балансів у *ChemCAD* 5.2.0

1 – реактор; 2,3,11 – теплообмінники; 4,10 – конденсатори;
5,7,13 – дільники потоків; 6 – сепаратор; 8, 9 – змішувачі; 12 – ємкість

Виконання попередніх етапів дозволяє отримати технологічну схему синтезу метанолу при низькому тиску (Рис. 1), значення всіх компонентів в потоках, технологічних параметрів та матеріальний баланс технологічної схеми.

В табл. 1 Наведено загальний матеріальний баланс технологічної схеми синтезу метанолу.

Таблиця 1. Загальний матеріальний баланс технологічної схеми синтезу метанолу

Overall Mass Balance	kmol/h		kg/h	
	Input	Output	Input	Output
Methane	0.787	0.787	12.625	12.625
Methanol	0.013	0.013	0.406	0.406
Hydrogen	41.531	41.531	83.719	83.719
Nitrogen	0.027	0.027	0.750	0.750
Carbon Monoxide	0.131	0.131	3.677	3.677
Carbon Dioxide	0.067	0.067	2.969	2.969
Water	0.001	0.001	0.021	0.021
Total	42.558	42.558	104.167	104.167

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ КАТАЛІТИЧНОГО ПОЛИЧНОГО РЕАКТОРА СИНТЕЗУ МЕТАНОЛУ

Основним апаратом технологічної схеми синтезу метанолу являється поличний каталітичний реактор, в якому відбувається реакція утворення метанолу:



Ці реакції представляють собою дві стадії перетворення оксидів вуглецю в метанол. Перша стадія – конверсія оксиду вуглецю в діоксид, друга – гідрування діоксиду вуглецю в метанол. Вода сильно гальмує реакцію (2), внаслідок чого реакція (1) істотно впливає на швидкість протікання реакції (2) тому, що виводить воду із системи хімічним шляхом.

Для отримання максимального виходу продукту (метанолу), потрібно чітко дотримуватися оптимального температурного режиму. Тому при проектуванні реактора ми маємо чіткі температурні межі, вихід за які призведе до нестійкого режиму роботи і втрати стаціонарного режиму. Схема такого реактору наведена на рис. 2 [7]. Газова суміш при температурі початку реакції подається на вхід контактної апарату, який має декілька полиць з каталізатором. На кожній полиці хімічна реакція протікає в адіабатичних умовах, але розігрів не повинен перевершити 10 °С. У простір між полицями подається холодна газова суміш при температурі 35 °С. Охолоджена газова суміш поступає на наступну полицю.

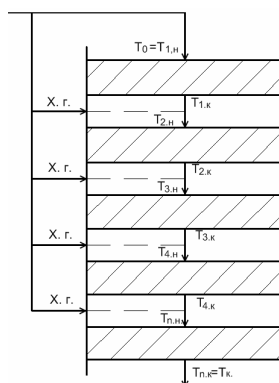


Рис.2. Схематичне зображення полицного каталітичного реактору

При моделюванні процесу були зроблені наступні припущення [7]:

– Шар каталізатора – квазігомогенне середовище.

– На кожній полиці відбувається процес ідеального змішення та протікає адіабатична реакція.

– Так як в шарі каталізатора протікає обернена екзотермічна реакція, то при теоретичному оптимальному режимі з збільшенням степеня приросту температура зменшується. В зв'язку з цим тепло відводять, ввівши холодний газ між полицями при температурі 35...40 °С.

– Переміщення речовини відбувається в режимі ідеального витіснення.

– Зовнішньо – та внутрішньодифузійне гальмування відсутнє, процес протікає в кінетичній області

Математична модель реактора включає два диференціальних рівняння матеріальних балансів ключових компонентів – оксиду вуглецю та метанолу:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{V \rho_k}{C_{CO}^0} W_1 \quad \frac{dy}{d\tau} = \frac{V \rho_k}{(C_{CO}^0 + C_{CO_2}^0)} W_2; \quad (3)$$

з початковими умовами $x(0) = 0$; $y(0) = 0$; де x – ступінь перетворення оксиду вуглецю; y – ступінь перетворення метанолу; ρ_k – щільність каталізатора; V – об'єм газової суміші; W_1 і W_2 – швидкості хімічних реакцій (1) і (2); C_{CO}^0 і $C_{CO_2}^0$ – концентрації оксиду і діоксиду вуглецю на вході в шар каталізатора; τ – час контакту

$$W_1 = \frac{K_1 (p_{CO} p_{H_2O} / K_{R1} - p_{CO_2} p_{H_2})}{p_{CO_2} + b_{H_2O} p_{CO_2} p_{H_2O} + b_{H_2O} p_{H_2O} / b_{CO_2}} \quad W_2 = \frac{K_2 (p_{CO_2} p_{H_2} - p_{CH_3OH} p_{H_2O} / K_{R2})}{p_{CO_2} + b_{H_2O} p_{CO_2} p_{H_2O} + b_{H_2O} p_{H_2O} / b_{CO_2}}$$

Математична модель процесу на полиці каталітичного реактора описується системою рівнянь [7]:

$$\begin{cases} \frac{dT}{d\tau} = \Delta T_{ad} k_0 e^{-E/RT} \\ \frac{dx}{d\tau} = k_0 e^{-E/RT} \\ \Delta T_{ad} = \frac{Q}{c_V} \end{cases} \quad (4) \quad \begin{cases} T = T_{in} + \Delta T_{ad} (x - x_{in}) \\ x - x_{in} = \frac{T - T_{in}}{\Delta T_{ad}} \\ \Delta x = \frac{\Delta T}{\Delta T_{ad}} \end{cases} \quad (5)$$

де T – температура в шарі каталізатора; τ – час контакту; x – ступінь перетворення початкових речовин; ΔT_{ad} – величина адіабатичного підігріву; Q – тепловий ефект реакції.

Тому що, на полиці протікає адіабатичний процес і температура із зміною степені перетворення змінюється лінійно, то систему (4) перетворюємо у систему (5). Розрахунок проводиться до моменту, поки ступінь перетворення не сягне більше 100 %, що є неможливим. Кількість ітераційних розрахунків являє собою кількість полиць, необхідну для забезпечення найкращої степені перетворення в реакторі.

Аналіз і структурно – параметрична ідентифікація кінетичних рівнянь виконувалися таким чином: досліджувані варіанти швидкостей W_1 і W_2 вводилися в математичну модель (3), проводився розрахунок рівнянь, здійснювався підбір кінетичних констант за декількома експериментами. Результати розрахунків аналізувалися шляхом порівняння отриманих графіків і експериментальних даних.

ВИСНОВКИ

В результаті проведеної роботи було зроблено:

- системний аналіз технологічної схеми виробництва метанолу;
- розраховані матеріальні баланси схеми виробництва метанолу в комп'ютерному середовищі *ChemCAD*;
- досліджена кінетика синтезу метанолу;
- розроблена математична модель реактора синтезу метанолу.

ЛІТЕРАТУРА

1. Статюха Г. А. Автоматизированное проектирование химико-технологических систем : учеб. Пособие. Киев: Вища шк., 1989. 400 с.
2. Бугаєва Л. М., Бойко Т. В., Безносик Ю. О. Системний аналіз хіміко-технологічних комплексів: Підручник. Київ: Інтерсервіс, 2017. 254 с.
3. Бугаєва Л. М., Безносик Ю. О., Статюха Г. О. Аналіз та синтез хіміко-технологічних систем // Київ, Політехніка, 2006. 104 с.
4. Бугаєва Л. М., Іванов М. В., Рибенко П. О., Сідоренко І. А. Використання універсальних моделюючих програм для розрахунку хіміко-технологічних систем. *Комп'ютерне моделювання, в хімії та технологіях і системах сталого розвитку: Збірник наукових статей Шостої міжнародної науково-практичної конференції. Київ 16–18 травня 2018 року. 2018. С. 160–164.*
5. Статюха Г. О., Безносик Ю. О., Бугаєва Л. М. Інтелектуальні системи прийняття рішень при дослідженні та проектуванні хіміко-технологічних процесів. У двох книгах. Київ: Політехніка, 2004–2005. 416 с.
6. Зиятдинов Н. Н., Лаптева Т. В., Рыжов Д. А. Математическое моделирование химико-технологических систем с использованием программы *ChemCAD*: Учебно-методическое пособие. Казан. гос. технол. ун-т, Казань, 2008. 160 с.
7. Каган Ю. Б., Локтев С. М., Бесков В. С., Слинко М. Г. Моделирование процесса синтеза высших спиртов. В кн.: *Моделирование и оптимизация каталитических процессов*. М.: Наука, 1965. С. 155–170.