

A
H 731

ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Новиков Александр Автономович

**КОМПЛЕКСНОЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ПРОЦЕССОВ НА ОСНОВЕ СИНТЕЗ-ГАЗА**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научная библиотека
Уральского
Государственного
Университета

Томск 2001 г.

Работа выполнена в Томском политехническом университете.

Официальные оппоненты:

д.т.н., профессор Бесков В.С.

д.х.н., профессор Филимошкин А.Г.

д.т.н., профессор Ерофеев В.И.

Ведущая организация: Институт Катализа СО РАН, г.Новосибирск

Защита состоится « 31 » января 2002 г. в 14⁰⁰ часов в ауд. 222 на заседании диссертационного совета Д 063.53.12 в Томском государственном университете по адресу:

634050, Томск, пр.Ленина,36 (химический корпус).

Факс (3822)-42-61-95, e-mail: tomskaleks@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ТГУ.

Автореферат разослан « 20 » декабря 2001 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Ю.Г.Слизов

Общая характеристика работы.

Актуальность исследования. Широко применяемыми в промышленности способами химической переработки углеводородного сырья и, в частности, природного газа являются процессы на основе синтез-газа. В химической технологии они занимают особое место, поскольку позволяют на основе простых молекул CO и H_2 получать разнообразные продукты. При этом важной народно-хозяйственной задачей становится проблема повышения технологической и экономической эффективности промышленно важных процессов на основе CO и, в первую очередь, синтеза метанола на низкотемпературных катализаторах в агрегатах большой единичной мощности.

Решение этой проблемы осуществляется за счет разработки и внедрения новых катализаторов и совершенствования конструкции реакторных устройств. Вместе с тем все большее развитие и практическое применение находит метод физико-химического моделирования процессов с реализацией его результатов в виде многофункциональных компьютерных комплексов, которые позволяют проводить оптимизацию и прогнозирование условий проведения промышленных процессов, оценивать эффективность модифицированных катализаторов и новых технологических решений.

Подобные компьютерные комплексы – чрезвычайно наукоемкие продукты, блочная структура которых формируется для конкретного процесса, базируется на знании его теоретических, физико-химических и технологических основ и в целом соответствует этапной схеме моделирования химико-технологических процессов М.Г.Слинько. Их создание связано с необходимостью проведения термодинамического, кинетического анализа, создания и модификации на этой основе физико-химических моделей процессов.

Цели и задачи исследования. Целью настоящей работы является повышение эффективности процессов синтеза метанола и углеводородов на основе синтез-газа посредством комплексного физико-химического изучения и моделирования сложных гетерогенно-каталитических систем.

Для достижения поставленной цели решены задачи.

1. Этапный физико-химический анализ процессов синтеза метанола и углеводородов, включающий:

- стехиометрический и термодинамический анализ процессов получения синтез-газа и продуктов на его основе, а также определение предельной производительности процессов;

- кинетический анализ синтеза метанола, выбор адекватных кинетических моделей и оценка кинетических параметров на основе данных, полученных при проведении реакций в реакторах различного типа;
- экспериментальное исследование образования углеводов в реакции гидрирования монооксида углерода и выбор вероятных кинетических схем;
- формирование нестационарной кинетической модели синтеза метанола, учитывающей влияние основных факторов дезактивации катализатора;
- макрокинетический анализ и формирование математических моделей реакторных устройств.

2. Формирование на основе результатов этапного физико-химического анализа многофункциональных компьютерных комплексов для исследования, оптимизации и прогнозирования процессов на основе синтез-газа.

3. Повышение эффективности и оптимизация процессов на основе синтез-газа:

- анализ и оптимизация условий проведения процессов;
- выработка оптимальной стратегии изменения условий с учетом дезактивации катализатора;
- анализ эффективности синтеза метанола на модифицированных катализаторах;
- прогнозирование эффективности новых технологических решений.

Выполненная работа базировалась на результатах многолетних исследований каталитических реакций гидрирования СО, проводимых на кафедре химической технологии топлива Томского политехнического университета в сотрудничестве с ЗАО «Метанол» (г.Томск).

Научная новизна. Впервые проведен комплексный физико-химический анализ производства метанола на основе природного газа с целью его совершенствования.

1. Проведен термодинамический анализ процессов конверсии природного газа и синтеза метанола, а также модифицированы методики расчетов мольного объема газовой смеси по уравнению Редлиха-Квонга и равновесного состава в системе синтеза метанола.

2. Разработан метод анализа активности низкотемпературных катализаторов синтеза метанола, который позволяет оперативно корректировать параметры кинетических моделей синтеза метанола для модифицированных катализаторов.

3. Впервые проведено исследование кинетики образования углеводов в реакции гидрирования СО как побочной реакции синтеза метанола. Показано, что образование углеводов является комплексом последовательно-параллельных превращений, определяемым характером адсорбции молекул СО и H_2 . Показано влияние условий синтеза на кинетику образования углеводов, обобщена методика учета побочных реакций при кинетическом описании синтеза метанола.

4. Разработана нестационарная модель синтеза метанола, учитывающая дезактивацию катализатора при рабочем режиме его эксплуатации и при кратковременных термических воздействиях. На основе нестационарной модели впервые проведен анализ динамики изменения активности катализатора в различных условиях его эксплуатации.

5. Впервые проведен анализ эффективности Zn-Cu -катализаторов синтеза метанола, модифицированных с использованием плазменных генераторов и обладающих повышенной термостабильностью.

На защиту выносятся:

1. Термодинамика процессов конверсии природного газа и синтеза метанола.

2. Кинетика синтеза метанола и кинетическое описание побочных реакций образования углеводов при гидрировании СО.

3. Модель дезактивации низкотемпературного Zn-Cu -катализатора синтеза метанола, учитывающая падение его активности при рабочем режиме эксплуатации и при кратковременных термических воздействиях.

4. Анализ динамики изменения параметров синтеза метанола с учетом дезактивации катализатора, а также прогноз эффективности процессов конверсии природного газа и синтеза метанола.

5. Результаты исследования синтеза метанола на модифицированных катализаторах, полученных с использованием плазменных генераторов.

6. Закономерности влияния давления, температуры, количества и состава исходных потоков на эффективность процессов конверсии природного газа и синтеза метанола.

Практическое значение результатов работы. Созданные на основе проведенных исследований модульные компьютерные комплексы позволяют

- оперативно решать разнообразные технологические задачи анализа и оптимизации действующего крупнотоннажного производства метанола на основе природного газа,

- прогнозировать эффективность синтеза и решать задачи долговременного оптимального планирования технологического режима и управления реакторным блоком синтеза,
- количественно оценивать характеристики новых катализаторов, предлагаемые варианты реконструкции и развития производства, обоснованно разрабатывать ТЭО на новые проекты,
- использовать их в технологическом проектировании вновь создаваемых производств.

Результаты работы внедрены и активно используются в ОАО «ТНХЗ» (г.Томск) в решении оперативных и стратегических проблем развития производства метанола. Разработанные в работе методы используются при подготовке инженеров-химиков и в специальных курсах повышения квалификации инженерно-технического персонала промышленных предприятий. Автором подготовлены и обеспечиваются общинженерные и специальные дисциплины «Применение ЭВМ в химической технологии», «Основы научных исследований и проектирования», «Основы проектирования нефтехимических производств», проводится курсовое и дипломное проектирование со студентами 4 и 5 курсов ХТФ ТПУ, разработан и прочитан спецкурс «Компьютерный анализ технологических процессов» для инженерно-технических работников ОАО «ТНХЗ».

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на Всесоюзной конференции «Современные процессы переработки и физико-химические методы исследования угля, нефти и продуктов их превращения», Иркутск, 1982г.; 4 Всесоюзном совещании по химии и технологии твердого топлива, Москва, 1982г.; семинаре «Физико-химические основы процесса синтеза метанола», филиал ГИАП, Новомосковск, 1983г, 3 Всесоюзном совещании по физико-химическим основам синтеза метанола «Метанол-3», Новомосковск, 1986г.; Всесоюзной научно-практической конференции «Создание высокоэффективных процессов переработки угля», Донецк, 1989г.; Всесоюзной научной конференции «Научные проблемы приготовления катализаторов», Минск, 1989г.; 3-10 отраслевых совещаниях по проблемам и перспективам развития ПО «ТНХК», Томск, 1989-1996гг.; международных научных конференциях «Химреактор-12», Ярославль, 1994г., «Химреактор-13», Новосибирск, 1996г., «Химреактор-14», Томск; 1998г., «Химреактор-15», Хельсинки, 2001 г., 2 Сибирском конгрессе по прикладной и индустриальной математике (ИНПРИМ-96), Новосибирск, 1996г.;

Международных научно-практических конференциях, ТПУ, Томск, 1994, 1995 гг.; 2, 3 Международных конференциях по химии нефти, Томск, 1994, 1997 гг.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 50 работ. Основные научно-методические результаты работы обобщены в монографиях [1,2] методологические основы - в пособиях [20,21 и 22].

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 7 глав и выводов, изложенных на 315 с., включая 102 таблицы и 88 рисунков. Библиография содержит 265 источников на 23 с. Приложения на 4 с.

Основное содержание работы.

В первой главе содержится аналитический обзор литературы, касающийся современных представлений о механизме каталитических реакций гидрирования СО и физико-химических основ моделирования, оптимизации и прогнозирования процессов на основе синтез-газа.

Рассмотрены основные пути развития процесса получения метанола на основе природного газа: совершенствование катализаторов синтеза метанола, новые конструкции реакторов, результаты технико-экономического анализа промышленных технологий.

Систематизирована методика формирования физико-химических моделей процессов на основе синтез-газа, рассмотрены особенности каждой составляющей: термодинамики, кинетики, внешней и внутренней диффузии, массо- и теплопереноса. Приведены расчетные формулы для некоторых физико-химических свойств веществ, констант равновесия и скоростей основных реакций, описаны методики учета внутренней диффузии, модели реакционных устройств в целом, приведены результаты экспериментальных исследований, которые можно использовать для построения моделей процессов. Такие вопросы, как неидеальность газовых смесей, исследование теплового режима процесса конверсии природного газа, учет падения активности катализатора и ряд других потребовали дополнительного рассмотрения.

Проведенный анализ литературных данных по образованию углеводородов при реакции гидрирования монооксида углерода показывает, что

- механизм образования углеводородов при гидрировании монооксида углерода определяется характером адсорбции молекул монооксида углерода и водорода, что связано с природой катализатора и условиями синтеза;
- отсутствие надежных количественных данных о влиянии условий синтеза на механизм и кинетику образования углеводородов; неоднозначность представленных гипотез о механизме не позволяет в полной мере использовать возможности метода регулирования селективности синтеза при воздействии на его кинетику.

Этим определяется необходимость проведения углубленного кинетического анализа образования углеводородов в реакции гидрирования СО.

Вторая глава посвящена термодинамическому анализу процесса низкотемпературного синтеза метанола. На основе литературных данных выбрана методика расчета констант равновесия линейно-независимых реакций, протекающих в системе, подобраны уравнения для расчета стандартных констант равновесия.

Проведено сравнение различных методов расчета коэффициентов фугитивности компонентов газовой смеси в процессе синтеза метанола. Расчет коэффициента фугитивности потребовал предварительного определения мольного объема газа по уравнению Редлиха-Квонга. Расчет мольного объема осуществлялся методом Ньютона с выбором начального приближения по специально разработанной методике.

В данном разделе описана разработка устойчивого метода расчета равновесного состава в системе синтеза метанола, приведена модель и алгоритм расчета сепаратора метанола-сырца. Разработанные методики и алгоритмы сведены в компьютерный расчетный модуль термодинамических расчетов, использованный в последующем в исследовании, оптимизации и прогнозирования процессов на основе синтез-газа.

С помощью разработанных алгоритмов впервые проведен термодинамический анализ циркуляционной схемы синтеза метанола, получены количественные оценки влияния температуры и давления в реакторах и сепараторе, скорости циркуляции синтез-газа на равновесный выход метанола.

В третьей главе приводятся основные результаты кинетического исследования процессов на основе синтез-газа - синтеза метанола и образования углеводородов из СО и Н₂, проблемы которого актуальны в научном и практическом плане как при рассмотрении его в качестве побочной

реакции синтеза метанола, так и в качестве самостоятельного процесса образования углеводов.

Основной целью кинетического анализа являлся выбор кинетической модели, адекватно описывающей экспериментальные данные.

Синтез метанола. Для синтеза метанола обсуждаются две альтернативные гипотезы: «Синтез из CO» и «Синтез из CO₂», в рамках которых предлагается ряд различных схем и моделей механизма образования метанола. Приведены результаты сравнительного анализа описанных в литературе различных видов кинетических уравнений. Константы моделей подбирались с применением оптимизационного метода «Нерегулярный симплекс», причем основными критериями выбора модели являлись качественное соответствие расчетных и экспериментальных данных и величина их минимального рассогласования.

Анализ моделей, основанных на различных представлениях о механизме синтеза («Синтез из CO» и «Синтез из CO₂»), показал, что после настройки параметров они практически одинаково удовлетворительно описывают наблюдаемую кинетику в рабочем интервале изменения концентраций компонентов. Это связано, видимо, с особенностями совместного протекания «быстрой» реакции конверсии CO и «медленной» реакции синтеза метанола.

В последующем исследовании целевой реакции синтеза метанола нами использованы модели М.Н.Караваева («Синтез из CO»)

$$R_S = k_S \cdot \left(P_{H_2} \cdot P_{CO}^{0,5} / P_{CH_3OH}^{0,66} - P_{CH_3OH}^{0,34} / P_{CO}^{0,5} \cdot P_{H_2} \cdot K_p \right) \quad (1)$$

и А.Я.Розовского («Синтез из CO₂»)

$$R_S = k_S \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2} \cdot (1 - \varphi) / \left(P_{CO_2} + k_1 \cdot P_{H_2O} + k_2 \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2O} \right), \quad (2)$$

как наиболее теоретически и экспериментально обоснованные.

Образование углеводов при гидрировании монооксида углерода. Из литературного обзора, касающегося современных представлений об адсорбции CO и H₂, их взаимодействии и механизме зарождения, роста и обрыва цепи в условиях образования углеводов, можно выделить следующие положения, на основе которых базируется количественный анализ механизма образования углеводов:

- 1) лимитирующей стадией реакции является образование промежуточного поверхностного комплекса;

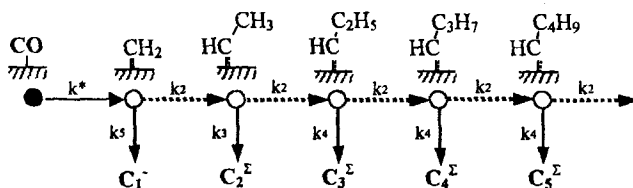
- 2) рост цепи возможен либо при взаимодействии промежуточных комплексов $[C_1^*]$ (конденсационно-дегидратационный механизм Андерсена и Эммета, рекомбинация метиленовых радикалов), либо путем внедрения молекулы СО по связи Ме-С (схема Пихлера и Шульца);
- 3) обрыв цепи с образованием кислородсодержащих, непредельных и предельных углеводородов может осуществляться прямыми превращениями соответствующих промежуточных комплексов. Следует, однако, учитывать и вторичные превращения образующихся молекул.

Соответствующие этим положениям вероятные схемы механизма приведены на рис.1. Значительный избыток водорода, поддерживаемый в реакционной смеси в ходе кинетического эксперимента при предположении о протекании поверхностных превращений в области Генри кинетики Ленгмюра, позволило интерпретировать зарождение, рост и обрыв углеводородной цепи как результат моно- и бимолекулярных взаимодействий исходной молекулы СО и комплексов на ее основе с учетом стационарности концентраций промежуточных поверхностных соединений.

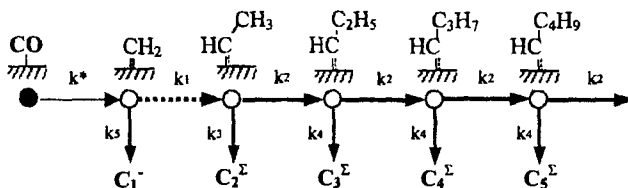
Базируясь на этих положениях, сформированы три конкурирующие модели зарождения, роста и обрыва углеводородной цепи в реакции гидрирования СО и проанализированы возможности их дискриминации и определения кинетических параметров на основе экспериментальных кинетических данных. Результаты анализа альтернативных схем образования углеводородов сведены в табл.1.

Экспериментальные кинетические исследования проводились в изотермическом режиме в безградиентном реакторе на установке проточно-циркуляционного типа при давлении 1,0 МПа в интервале температуры 200-300 °С. На основе полученных экспериментальных данных рассчитывались концентрации и скорости реакции по компонентам, входящие в табл.1. Это явилось основой решения обратных задач дискриминации конкурирующих моделей образования углеводородов в реакции гидрирования монооксида углерода и определения параметров кинетических уравнений.

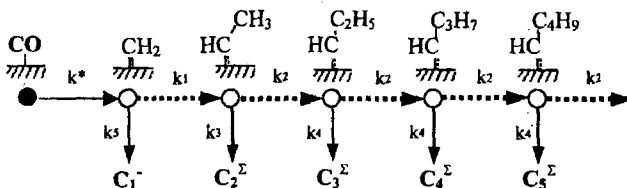
Принципиальным является характер взаимосвязи суммарной скорости расходования СО в реакциях образования углеводородов $\left(R_{CO} + R_{CO_2} \right)$ и концентрации $\cdot C_{CO}$, линейность которой доказывает реализацию полимеризационного механизма роста цепи (схема (в)), а нелинейность – схемы



а). Рост углеводородной цепи внедрением CO по связи Me-R



б). Аналог схемы (а) с образованием соединения $[C_2H_4]$ взаимодействием двух поверхностных комплексов $[CH_2]$



в). Полимеризационная схема роста углеводородной цепи



Рис.1. Вероятные схемы механизма роста углеводородной цепи в реакции гидрирования монооксида углерода.

C_1^- - метан, C_2^Σ - C_5^Σ - сумма предельных и непредельных углеводородов с числом атомов углерода 2,...,5.

Таблица 1
Исходные уравнения для решения обратной кинетической задачи и дискриминации гипотез о механизме образования углеводородов в реакции гидрирования монооксида углерода.

Узел	Механизм (а)		Механизм (б)		Механизм (в)	
	Связь R-C		Связь R-C		Связь R-C	
Параметры		Параметры	Параметры		Параметры	
B ₁	$\frac{1}{R_1^-} = \frac{k_2}{k_5 k^*} + \frac{1}{k^* A}$		$k^*, \frac{k_2}{k_5}$		$\frac{1}{R_1^-} = \frac{a}{k_5 k^*} + \frac{1}{k^* A}$	
B ₂	$\left[\frac{k_2 R_1^-}{k_5 R_2^-} A - 1 \right] = \frac{k_2}{k_3} A$		$\left(\frac{k_2}{k_3} \right)_{B_2}$		$\left[\frac{a R_1^-}{k_5 R_2^-} - 1 \right] = \frac{a}{k_3} A$	
B ₃	$\left[\frac{k_2 R_2^-}{k_3 R_3^-} A - 1 \right] = \left(\frac{k_2}{k_4} \right)_{B_3} \cdot A$		$\left(\frac{k_2}{k_4} \right)_{B_3}$		$\left[\frac{a R_2^-}{k_3 R_3^-} - 1 \right] = \left(\frac{a}{k_4} \right)_{B_3} \cdot A$	
B _n	$\left[\left(\frac{k_2}{k_4} \right)_{B_{n-1}} \frac{R_1^-}{R_2^-} A - 1 \right] = \left(\frac{k_2}{k_4} \right)_{B_n} \cdot A$		$\left(\frac{k_2}{k_4} \right)_{B_n}$		$\left[\left(\frac{a}{k_4} \right)_{B_{n-1}} \frac{R_1^-}{R_2^-} - 1 \right] = \left(\frac{a}{k_4} \right)_{B_n} \cdot A$	
A	Нелинейная связь		Нелинейная связь		$R_A + R_{CO_2} = -k^* A$	
Параметры		-	Параметры		Параметры	
		-			k*	

A – концентрация монооксида углерода CO, моль/м³, C₁^(г) – концентрация метана, моль/м³, C_n^(г) – сумма концентраций предельных и непредельных углеводородов с числом атомов углерода n ≥ 2, моль/м³, B_n – поверхностные комплексы с числом атомов углерода n, R_n – скорость образования углеводорода с числом атомов углерода n, моль/м²·с.

Пихлера и Шульца (схемы (а) и (б)). Отличия классической схемы внедрения СО (а) и механизма (б), учитывающего возможность взаимодействия двух промежуточных комплексов $[\text{CH}_2]$ с образованием $[\text{C}_2\text{H}_4]$ – ненасыщенной этиленовой структуры, должно проявляться в характере взаимосвязи скорости образования метана $R_1^{(-)}$ и C_{CO} . В случае реализации схемы (а) ее можно привести к линеаризованному виду, а для схемы (б) – нет (табл.1).

На рис.2 приведены экспериментальные кривые зависимости $(R_{\text{CO}} + R_{\text{CO}_2})$ от C_{CO} , анализ которых позволил сделать выводы о вероятности схем механизмов (а) либо (б) («Внедрение СО») роста углеводородной цепи и исключении из рассмотрения схемы (в) («Полимеризация»).

На рис.3 приведены зависимости $1/R_1^{(-)}$ от $(1/C_{\text{CO}})$ при температурах синтеза 200, 220, 240, 250 °С, имеющие выраженный линейный характер, что явилось причиной исключения механизма (б). В итоге дальнейшее исследование образования углеводородов проводилось на основе классического механизма роста углеводородной цепи внедрением молекул СО по связям Me-R.

Аппроксимация $1/R_1^{(-)}$ от $1/C_{\text{CO}}$ посредством линейной зависимости позволила получить численные значения константы скорости k^* лимитирующей стадии образования первичного хемосорбированного комплекса $[\text{CH}_2]$ и соотношений $k_{\text{роста}}/k_{\text{обрыва}}$ углеводородной цепи в узле $[\text{CH}_2]$ схемы (а) при различных температурах. В результате использования аналогичной процедуры, выполненной для узлов $[\text{C}_2\text{H}_4]$ - $[\text{C}_5\text{H}_{10}]$ схемы (а), получены температурные зависимости соотношений $k_{\text{роста}}/k_{\text{обрыва}}$ углеводородной цепи в этих узлах и оценены соответствующие им параметры уравнения Аррениуса.

Предварительный анализ результатов, полученных в серии экспериментов в области температур 200-250 °С, позволил предположить, что основной путь образования предельных углеводородов в этих условиях заключается в гидрировании соответствующих адсорбированных олефинов.

В случае реализации последовательного механизма связь экспериментальных значений скорости образования предельного углеводорода $R_n^{(-)}$ и концентрации олефина $C_n^{(=)}$ должна быть линейной: $R_n^{(-)} = k_{\text{гидр}, n} C_n^{(=)}$, $n = 2 \div 5$, что и подтверждается экспериментальными данными. На рис.4

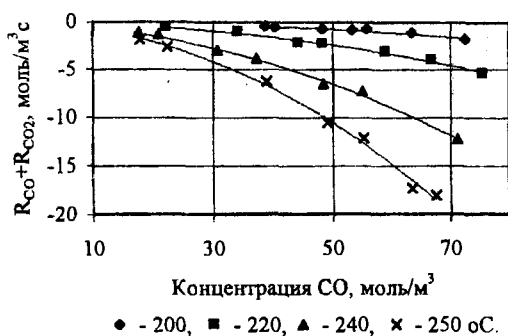


Рис.2. Зависимость скорости расходования CO в реакции образования углеводородов от концентрации CO

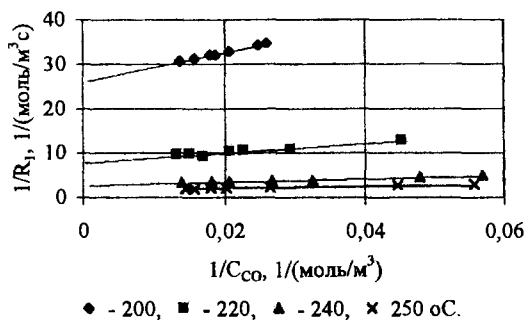


Рис.3. Зависимость скорости образования метана от концентрации CO

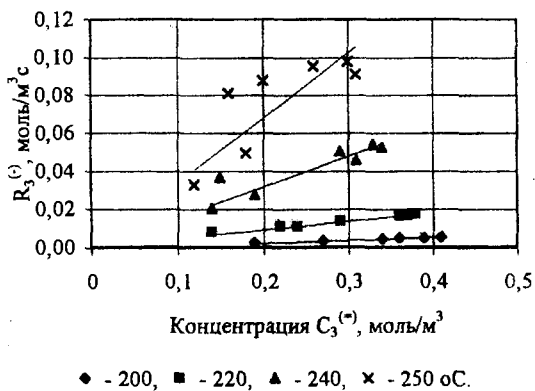


Рис.4. Зависимость скорости образования C_3H_6 от концентрации C_3H_6

приведены зависимости $R_3^{(-)}$ от $C_3^{(=)}$, которые достаточно хорошо аппроксимируются линейной связью.

Изменения механизма образования углеводородов с увеличением температуры синтеза. При увеличении температуры реакции (выше 240 °C), в условиях повышения гидрирующей активности атомарно адсорбированного водорода, следует учитывать возможность прямого гидрирования промежуточных комплексов до предельных углеводородов (рис.5, k_{42}).

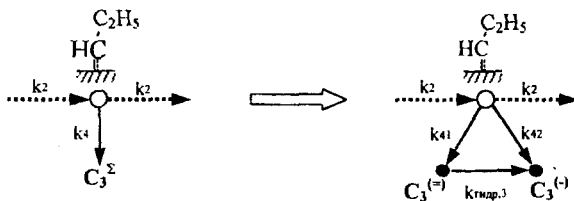


Рис.5. Последовательно-параллельный механизм образования предельных углеводородов

Эффективным инструментом исследования последовательно-параллельных схем химических превращений является метод относительной селективности, заключающийся в определении и анализе величины $S_n^{(-)} = R_n^{(-)} / R_n^{(=)}$.

Например, при $C_3^{(=)} \rightarrow 0$ (область малых степеней превращения исходного вещества $X_{CO} \rightarrow 0$) $S_3^{(-)} \rightarrow (k_{42}/k_{41})$. Если $k_{24}=0$ (последовательный механизм образования предельных углеводородов), то экстраполяция относительной селективности в область $X_A \rightarrow 0$ должна давать нулевое или близкое к нулю значения: $\lim_{X_A \rightarrow 0} (S_3^{(-)}) = 0$. При $k_{24} > 0$

(последовательно-параллельная схема) $\lim_{X_A \rightarrow 0} (S_3^{(-)}) > 0$, а численное значение этого предела позволяет оценить соотношение констант скоростей стадий k_{42}/k_{41} .

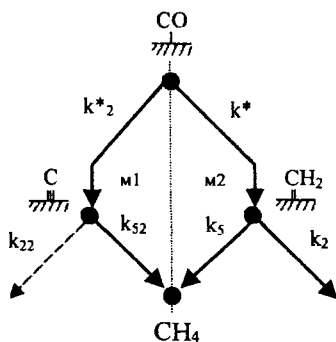
В результате количественного анализа относительной селективности образования предельных углеводородов получены температурные зависимости соотношения (k_{42}/k_{41}) , $n=2 \div 5$, свидетельствующие о том, что при повышении

температуры синтеза увеличивается вклад параллельного механизма (рис.5) в образование предельных углеводородов.

Учет диссоциативной адсорбции монооксида углерода. При увеличении температуры процесса (выше 270 °C) растет вероятность диссоциативной адсорбции монооксида углерода. В этом случае возможна реализация механизма образования метана и других углеводородов с участием активного углерода. На рис.6 приведен фрагмент механизма образования метана при участии активного углерода.

В соответствии с этим общая скорость образования метана составит

$$R_{1, \text{эксп}} = R_{1, \text{м1}} + R_{1, \text{м2}} = \frac{k^* \cdot C_{\text{CO}}}{1 + (k_2/k_5)C_{\text{CO}}} + \frac{k_2^* \cdot C_{\text{CO}}}{1 + (k_{22}/k_{52})C_{\text{CO}}}. \quad (3)$$



Поскольку параметры k^* и (k_2/k_5) рассчитаны на основе низкотемпературных экспериментов, то, используя эту модель, можно по экспериментальным данным высокотемпературной серии оценить кинетические параметры k_2^* и (k_{22}/k_{52}) . Нами использовано уравнение

$$\Delta R_1 = (R_{1, \text{эксп}} - R_{1, \text{м1}}) = \frac{k_2^* \cdot C_{\text{CO}}}{1 + (k_{22}/k_{52})C_{\text{CO}}} \quad (4)$$

в линейной форме

Рис.6. Схема образования CH₄.

$$\frac{1}{\Delta R_1} = \frac{k_{22}}{k_{52}} \cdot \frac{1}{k_2^*} + \frac{1}{k_2^*} \cdot \frac{1}{C_{\text{CO}}}. \quad (5)$$

В итоге на основе результатов высокотемпературных серий экспериментов (250-300 °C) была получена количественная информация о соотношении скоростей стадий последовательного (k^* и k_2/k_5) и параллельного (k_2^* и k_{22}/k_{52}) путей образования предельных углеводородов и о влиянии изменения соотношения молекулярной и диссоциативной форм адсорбции CO на реализацию различных путей образования углеводородов в реакции гидрирования монооксида углерода.

Таким образом, в результате экспериментального исследования кинетики образования углеводородов в реакции гидрирования CO и решения обратных

кинетических задач показано, что образование углеводородов представляет комплекс последовательно-параллельных превращений, конкретная реализация каждого из которых определяется характером адсорбции молекул CO и H₂.

На основе выполненных исследований обобщена методика учета побочных реакций в синтезе метанола путем включения в кинетическую модель скоростей образования углеводородов, соответствующих стадийной схеме их образования (рис. 1а):

$$\begin{aligned}
 R_1^{(-)} &= \frac{k^* C_{CO}}{1 + (k_2/k_5) C_{CO}} + k_2^* \cdot C_{CO}, \\
 R_2^{\Sigma} &= \frac{k^* (k_2/k_5) C_{CO}^2}{[1 + (k_2/k_5) C_{CO}] [1 + (k_2/k_3) C_{CO}]}, \\
 R_3^{\Sigma} &= \frac{k^* (k_2/k_5) (k_2/k_3) C_{CO}^3}{[1 + (k_2/k_5) C_{CO}] [1 + (k_2/k_3) C_{CO}] [1 + (k_2/k_4) C_{CO}]}, \\
 R_n^{\Sigma} &= \frac{k^* (k_2/k_5) (k_2/k_3) (k_2/k_4)^{n-3} C_{CO}^n}{[1 + (k_2/k_5) C_{CO}] [1 + (k_2/k_3) C_{CO}] [1 + (k_2/k_4) C_{CO}]^{n-2}}, \quad n \geq 3,
 \end{aligned} \tag{6}$$

где $R_1^{(-)}$ - скорость образования метана, моль/м³с,

R_n^{Σ} - суммарная скорость образования насыщенных и ненасыщенных углеводородов с n атомами углерода, моль/м³с.

Результаты кинетического анализа целевой и побочных реакций в синтезе метанола позволили провести физико-химическое моделирование основных процессов синтеза метанола на основе природного газа. Основные результаты приводятся в четвертой главе.

Конверсия природного газа.

Термодинамика. Уравнения для расчета стандартных констант равновесия реакций конверсии метана, этана и монооксида углерода подбирались с учетом неидеальности смесей. С использованием полученных констант равновесия рассчитан равновесный состав реакционной смеси при различных условиях, проанализировано влияние добавок CO₂ и C₂H₆ на глубину протекания процесса конверсии.

Кинетика конверсии природного газа. Для описания кинетики реакции конверсии метана предложено большое число различных уравнений. Из них для использования в иерархической математической модели процесса выбрано уравнение

$$R = \frac{k_1 \cdot P_{CH_4} \cdot P_{H_2O} \cdot \left(1 - \frac{1}{K_p} \cdot \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}}\right)}{\left(P_{H_2O} + k_2 \cdot P_{H_2}^2 + k_3 \cdot P_{H_2}^3\right) \cdot \left(1 - k_4 \cdot \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)}, \quad (7)$$

представляющее наиболее теоретически и экспериментально обоснованным. Влияние внутренней диффузии на скорость процесса конверсии учитывалось через степень использования внутренней поверхности зерна, работающего в изотермических условиях.

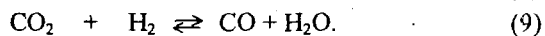
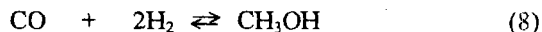
Горение природного газа. При выборе математического описания радиантной камеры реакционной печи конверсии проанализирована кинетика горения топливных газов с целью определения максимально возможной длины зоны горения. Расчеты показали, что при температуре выше 1200 °С фронт горения составляет менее 20 см, поэтому при дальнейших расчетах предполагалось, что сгорание природного газа происходит мгновенно (адиабатический разогрев составляет ~2200 °С), а нагрев реакционных труб осуществляется дымовыми газами.

Модель реакционной печи конверсии. Оценка гидродинамического режима в радиантной камере печи конверсии показала, что газ движется в турбулентном режиме. Зависимость температуры и состава конвертируемого газа от длины реакционной трубы описывается системой дифференциальных уравнений, содержащих материальный и тепловой балансы конвертированного газа, тепловой баланс теплоносителя.

На основе проведенного физико-химического моделирования, сформированных расчетных уравнений для процесса конверсии природного газа и алгоритмов их совместного решения был сформирован компьютерный комплекс его анализа «KONVERS».

Синтез метанола.

В главах 2 и 3 проведен термодинамический и кинетический анализ каталитического синтеза метанола



Для формирования физико-химической модели слоя Zn-Cu-катализатора использована модель идеального вытеснения, описывающая турбулентный поток в зернистом слое катализатора и включающая уравнения материального и теплового баланса. Проточно-циркуляционная схема в целом рассчитывается методом простых итераций.

Разработанные модели, методики и алгоритмы расчета реакторного блока синтеза метанола сведены в компьютерный комплекс «SYNTEZ», моделирующий работу циркуляционных схем синтеза метанола. Его использование позволило решить проблему оперативной коррекции параметров кинетической модели синтеза метанола на новых или модифицированных катализаторах.

В пятой главе приведены результаты лабораторного исследования активности низкотемпературных катализаторов синтеза метанола и компьютерного анализа синтеза метанола на примере катализатора типа ICI 51-2. В настоящей работе для экспериментального исследования активности катализаторов синтеза метанола применялся лабораторный реактор с отбором метанола-сырца в циркуляционном контуре. Основные результаты эксперимента приведены на рис.7.

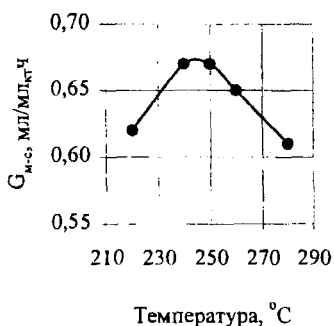


Рис.7. Производительность Zn-Cu-катализатора ICI 51-2 при различных температурах

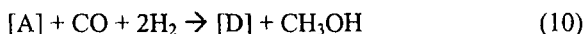
Анализ результатов проводился с использованием разработанного компьютерного комплекса «SYNTEZ». Его использование позволяет на основе результатов исследований текущей активности катализаторов в реакторном блоке, в том числе усложненной конструкции, не только прогнозировать работу катализатора в различных условиях, но и проводить коррекцию параметров кинетической модели. Таким образом, решается задача оперативной комплексной оценки эффективности катализаторов в синтезе метанола.

Для анализа результатов эксперимента (рис.7) использованы кинетические модели М.Н.Каравая (1) и А.Я.Розовского (2). Параметры моделей подбирались с помощью специально включенной в программный комплекс процедуры коррекции кинетических констант.

В результате анализа кинетических результатов нашел подтверждение вывод о принципиальной возможности использования в компьютерных комплексах альтернативных кинетических моделей синтеза метанола (1) и (2). Основные количественные результаты анализа – это параметры кинетических моделей, которые в последующем были использованы в исследовании, оптимизации и прогнозировании синтеза метанола.

Решение проблемы оперативной коррекции параметров кинетической модели позволило разработать нестационарную модель синтеза метанола на низкотемпературных Zn-Cu-катализаторах (глава 6).

Уменьшение активности катализатора в процессе его эксплуатации может быть следствием необратимой дезактивации активных центров, которая происходит при протекании реакции образования метанола¹



где $[A]$ – активный центр, $[D]$ – дезактивированный центр.

Если активность (a) рассматривается в качестве характеристики работы слоя катализатора в целом, скорость падения активности катализатора может быть определена как

$$\frac{da}{dt} = -k_a^* \cdot G, \quad (11)$$

где k_a^* – эффективный температурный коэффициент дезактивации, G – удельная производительность слоя катализатора по метанолу, $кг_{Me}/м^3_{кт} \cdot ч$, t – время.

Количественная оценка изменения активности слоя катализатора сводится к численному интегрированию дифференциального уравнения (11)

$$a_{i+1} = a_i + \Delta t \cdot (-k_{a,i}^* \cdot G_i). \quad (12)$$

¹ А.Я.Розовский, Г.И.Лин. Теоретические основы процесса синтеза метанола. М.:Химия,1990.–272с.

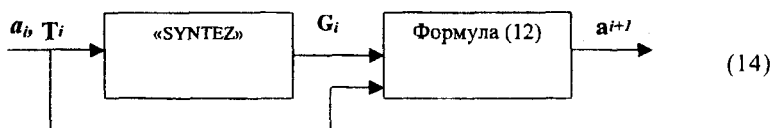
Однако в реальных условиях расчет $a(t)$ осложняется тем, что текущая G , в свою очередь, зависит от активности a , температуры T и других факторов. Основная трудность заключается именно в определении

$$G_i = f(T_i, a_i) \quad (13)$$

на каждом шаге интегрирования.

Решение уравнений, подобных (13), относится к типовым задачам количественного исследования лабораторных и промышленных реакторов и возможно только при использовании метода физико-химического моделирования в его компьютерной реализации. Таким образом, разработанный компьютерный комплекс «SYNTEZ» позволяет проводить исследование динамики изменения активности катализатора синтеза метанола.

Алгоритм i -шага численного интегрирования уравнения (11) в этом случае выглядит следующим образом:



Вместе с тем, для получения адекватной модели дезактивации катализатора необходимо определение параметров k_0^* и E_a^* температурного коэффициента ka^* , входящего в уравнение (11). Как правило, подобные задачи решаются на основе специально спланированных лабораторных исследований стабильности работы катализатора. Однако сформированные в итоге модели дезактивации достаточно трудно адаптировать к реальным условиям, поскольку эксперимент ограничен во времени и сроки его проведения существенно меньше срока непрерывной эксплуатации катализатора в промышленных реакторах.

В данной работе задача определения параметров k_0^* и E_a^* температурного коэффициента ka^* модели дезактивации (11) решена на основе данных о технологических параметрах работы циркуляционной схемы промышленного синтеза метанола, приведенных на начало, середину и конец пробега катализатора ICI 51-2.

Конечным результатом решения задачи определения параметров модели дезактивации является зависимость $[\ln(ka^*) - (1/T)]$ для четырех слоев

катализатора реактора синтеза метанола, которая приведена на рис.8. Линейная зависимость $\ln(k_a^*)$ от $1/T$ по всем слоям катализатора с коэффициентом линейной корреляции $r=0,96$ свидетельствует об адекватности сформированной модели дезактивации катализатора в процессе его длительной эксплуатации.

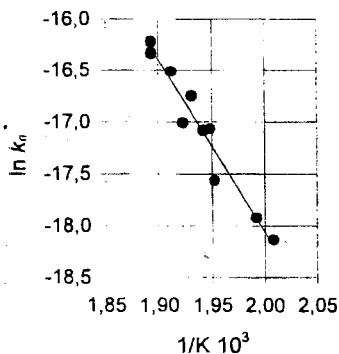


Рис.8. Зависимость $\ln(k_a^*)$ от обратной температуры

С помощью полученной базовой модели низкотемпературной дезактивации катализатора появляется возможность прогноза синтеза метанола с учетом дезактивации катализатора.

Таким образом, на основе этой процедуры решаются многообразные задачи, связанные с анализом влияния динамики различных параметров на изменение активности и удельной производительности катализатора, в частности, задачи оптимального планирования, коррекции режима и

прогнозирования времени работы катализатора.

Дезактивация катализатора может быть также связана со спеканием и необратимым термическим разрушением сложных оксидных Zn-Cu-кластеров при кратковременных случайных перегревах, возникающих в слое катализатора во время его эксплуатации.

Далее в главе 6 приведены результаты исследования термостабильности низкотемпературных Zn-Cu-катализаторов синтеза метанола, включающего определение параметров модели термической дезактивации.

Термостабильность низкотемпературного Zn-Cu-катализатора синтеза метанола (ICI 51-2) определяли по стандартной методике, заключающейся в перегреве катализатора (330 °C) в течение 6 часов и сравнении его производительности до и после перегрева. Основные результаты приведены на рис.9. Как показали результаты решения уравнения (11), базовая модель низкотемпературной дезактивации не адекватна данным эксперимента.

В основе этого эффекта, очевидно, лежат физико-химические различия в процессах, происходящих при дезактивации в мягких условиях (до 270°C) и в жестких – при перегревах более 300 °C.

При высоких температурах в восстановительной среде возможно разрушение сложных оксидных Zn-Cu-кластеров, спекание и образование крупных агрегатов фазы металлической меди. Можно предположить, что термическая дезактивация активного центра $(da/dt)_T$, в отличие от (10), протекает по схеме



Тогда

$$\left(\frac{da}{dt}\right)_T = -k_T^* \cdot a, \quad (16)$$

где k_T^* - эффективный коэффициент термической дезактивации, определяемый на основе данных эксперимента (рис.9).

Объединив базовую модель (11) и уравнение (16), получим

$$\frac{da}{dt} = -k_a^* \cdot G - k_T^* \cdot a. \quad (17)$$

Это, видимо, наиболее общая форма модели дезактивации низкотемпературного Zn-Cu-катализатора синтеза метанола, учитывающая дезактивацию в «мягких» и «жестких» условиях.

В главе 7 приведены основные результаты применения результатов комплексного физико-химического моделирования процессов на основе синтез-газа в решении важных задач повышения технологической и экономической эффективности процессов на основе синтез-газа на примере синтеза метанола в агрегатах большой единичной мощности.

7.1. Анализ синтеза метанола с учетом дезактивации катализатора.

С использованием разработанной нестационарной кинетической модели низкотемпературного синтеза метанола (глава 6) выполнены расчеты динамики изменения активности катализатора и технологических параметров синтеза CH_3OH . По мере падения активности катализатора меняются все без исключения управляющие параметры, обеспечивая заданную производительность установки по метанолу. Выработка общей стратегии изменения управляющих параметров является сложной проблемой. В данном разделе проведен качественный и количественный анализ двух возможных

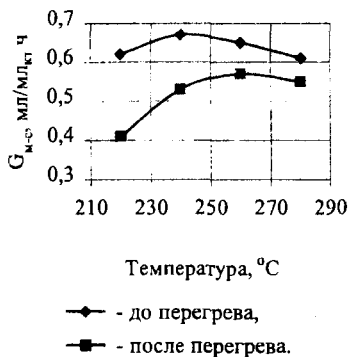


Рис.9. Производительность Zn-Cu-катализатора ICI 51-2 до и после перегрева при 330 °C

вариантов изменения управляющих параметров и связанного с этим изменения эффективности синтеза метанола.

Вариант 1 заключается в стабилизации всех управляющих параметров. Неизбежным следствием такого подхода является уменьшение выхода метанола-сырца, падение активности катализатора, уменьшение перепада температуры ΔT и средней температуры $T_{ср}$ по слоям катализатора.

Реализация этого варианта на практике сопровождается постепенным затуханием процесса и снижением его эффективности по таким показателям, как степень переработки исходного синтез-газа ($G_{с-г}$) в метанол $S_{ме} = G_{ме}/G_{с-г}$ и выход метанола-сырца ($G_{м-с}$).

Блок-схема алгоритма прогнозных расчетов в рамках этого варианта приведена на рис.10. Ее основу составляет пошаговое численное интегрирование модели дезактивации слоя катализатора (11) с подключением на каждом шаге компьютерного комплекса «SYNTEZ» для расчета характеристик работы слоев катализатора и реакторного блока в целом при текущих значениях коэффициентов активности.

Прогнозируемое по уравнениям (11) и (12) снижение выхода метанола после 9000 ч. работы катализатора (более года непрерывной работы) при постоянных управляющих параметрах составляет 3,6% мас. (3900 кг/ч).

Вариант 2. Выполнен прогнозный расчет при переменной входной температуре $T_{ij,вх}$ по слоям катализатора и неизменных остальных параметрах. Поддержание постоянной или программируемая коррекция температуры на входе в слои катализатора обеспечиваются изменением объемной скорости холодных потоков.

Сравнение результатов двух исследованных вариантов показывает, что увеличение средней температуры в реакторах приводит, с одной стороны, к некоторому увеличению выхода CH_3OH , с другой, к более интенсивному падению активности катализатора. В целом, плановое увеличение $T_{ij,вх}$ обеспечивает заданную производительность при более низких значениях средней активности катализатора.

Таким образом, наиболее приемлемым критерием формирования оптимальной стратегии изменения управляющих параметров (давление, температура, состав смеси и скорости потоков) в условиях стабильной нагрузки по синтез-газу является поддержание постоянной производительности реактора.

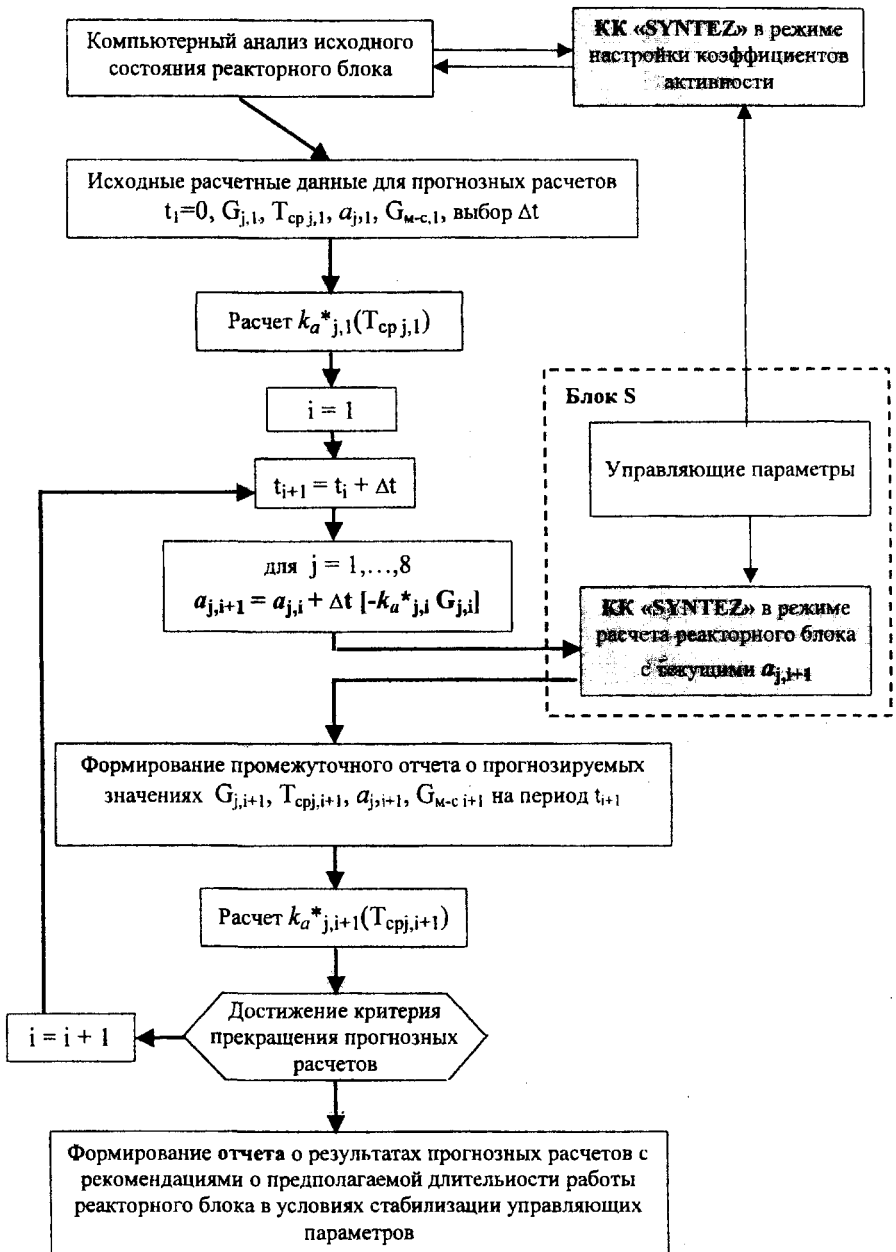


Рис.10. Блок-схема алгоритма прогнозирования синтеза метанола

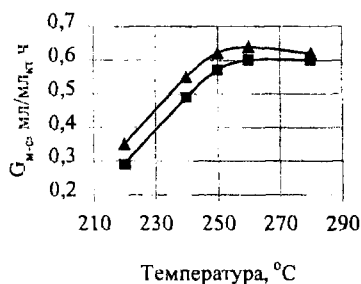
7.2. Прогнозирование эффективности использования модифицированных катализаторов для синтеза метанола.

Методы получения низкотемпературных катализаторов синтеза CH_3OH находятся в постоянном развитии. Характеристики используемых катализаторов во многом определяют общую эффективность синтеза метанола. В связи с этим актуальной и практически важной является проблема количественной оценки свойств новых катализаторов и прогнозирования эффективности их использования в промышленном синтезе метанола.

Разработанный нами компьютерный комплекс «SYNTEZ» после введения соответствующих параметров кинетической модели позволил количественно прогнозировать эффективность новых катализаторов в синтезе.

В данном разделе сделан прогноз эффективности новых модифицированных катализаторов в синтезе метанола на примере перспективных образцов Zn-Cu-катализатора, полученных с использованием плазменных генераторов.

Коррекция параметров кинетической модели синтеза метанола на основе



▲ - до перегрева,
■ - после перегрева.

Рис.11. Производительность модифицированного Zn-Cu-катализатора ТК-2 до и после перегрева при 330 °C

экспериментальных данных для модифицированного катализатора и оценка параметров модели термической дезактивации для него же была проведена с использованием методик комплексного компьютерного анализа результатов лабораторных исследований, применявшихся ранее при исследовании катализатора ICI 51-2 (главы 5 и 6). Основные результаты приведены на рис.11.

Сравнительный анализ данных по модифицированному катализатору и промышленному (ICI 51-2, рис.10) позволяет выделить две основных особенности в свойствах опытного образца - повышенная термостабильность и

смещение максимальной активности в область температур 260-270°C.

7.3. Анализ и оптимизация технологического режима основных процессов синтеза метанола.

Конверсия природного газа.

В настоящем разделе в рамках исследования и оптимизации процесса конверсии решена задача минимизации содержания остаточного CH_4 в синтез-газе. Задача исследования и оптимизации процесса конверсии сформулирована следующим образом: минимизировать содержание остаточного CH_4 в синтез-газе для заданного состава и массового потока природного газа в условиях жестких ограничений по максимальной температуре стенки трубы и ресурсам топливного природного газа.

Основной оптимизирующий фактор в этом случае - нагрузка по топливному природному газу ($G_{\text{ТПГ}}$). Критерий оптимальности - содержание остаточного метана в синтез-газе (C_{CH_4}). Ограничение: максимальная температура стенки ($T_{\text{макс}}$) не должна превышать некоторого предельно допустимого значения ($T_{\text{доп}}$).

Как показывает расчет, рекомендуемая нагрузка по топливному природному газу должна соответствовать наименьшему значению концентрации метана в конвертированном газе. Максимальная температура стенок труб при этом значении концентрации CH_4 равна предельно допустимому значению.

Реакторный блок синтеза метанола.

Термодинамический анализ синтеза метанола (глава 2) показал, что текущей активности катализатора соответствует оптимальный температурный профиль по слоям катализатора, при котором выход продукта (метанол-сырец) максимален.

Оптимизация условий работы реактора синтеза CH_3OH осуществлена для фиксированного по составу и массовому расходу потока свежего синтез-газа. Определены параметры синтеза, при которых выход метанола-сырца $G_{\text{мс}}$ максимален:

$$G_{\text{мс}}(P, V_{\text{ц}}, T_{\text{вх } i,j}, K, T_{\text{с}}) \Rightarrow \text{MAX}, \quad (18)$$

где P - давление в циркуляционном контуре, $V_{\text{ц}}$ - объемная скорость циркулирующего газа, $T_{\text{вх } i,j}$ - температура на входе в j слой i реактора ($j=1 \div 4$, $i=1$ или 2), K - коэффициент распределения потоков между реакторами, $T_{\text{с}}$ - температура в сепараторе.

Результаты оптимизации технологического режима реакторного блока показали, что изменение T_{ij} как основного оптимизирующего фактора позволяет увеличивать выход метанола-сырца на 5-7%.

Совместное исследование конверсии CH_4 и синтеза CH_3OH .

Химико-технологическая система (ХТС) производства метанола из природного газа состоит из конверсии природного газа и синтеза метанола с прямыми и обратными связями по синтез-газу.

Технологические параметры работы ХТС, соответствующие максимальному выходу метанола на единицу природного газа, оценены соотношением

$$K_M = G_{M-c} \cdot H_M / (G_{\text{ПГ}} + G_{\text{ПГГ}}) \Rightarrow \text{MAX}, \quad (19)$$

где G_{M-c} - выход метанола-сырца, кг/ч, H_M - массовая доля метанола в метаноле-сырце, % мас., $G_{\text{ПГ}}$ - поток природного газа для конверсии, $\text{м}^3/\text{ч}$, $G_{\text{ПГГ}}$ - поток природного газа для нагрева реакционных труб, $\text{м}^3/\text{ч}$.

В этом разделе проведено исследование влияния основной группы факторов на эффективность работы ХТС в целом. Показано, что увеличение расхода топливного природного газа до $10000 \text{ м}^3/\text{ч}$ приводит к более полной переработке исходного сырья, и в целом степень переработки природного газа в метанол K_M увеличивается с 1,195 до $1,235 \text{ кг}_{\text{мет}}/\text{м}^3_{\text{ПГ}}$. Увеличение нагрузки по природному газу с проектных $85216 \text{ м}^3/\text{ч}$ до $90000 \text{ м}^3/\text{ч}$, кроме экономического эффекта за счет уменьшения расходных норм по природному газу (~2.5% об.), дает общее увеличение производительности агрегатов с 750000 до 870000 т метанола в год.

7.4. Прогнозирование эффективности новых технологических решений синтеза на примере двухстадийной схемы синтеза метанола.

В данном разделе показана возможность использования предложенных методов в проектном анализе синтеза метанола на примере одного из перспективных вариантов модернизации реакторных узлов – использовании двухстадийной схемы синтеза.

Из многообразия предложенных в литературе направлений по модернизации действующих установок синтеза метанола одним из наиболее перспективных вариантов представляется двухстадийный синтез (А.Я.Розовский, Г.И.Лин, Ю.В.Лендер). Использование проточных реакторов устраняются основные недостатки, присущие циркуляционным схемам, – стремление к возможно более полной переработке сырья, с одной стороны, и

связанное с этим снижение производительности единицы объема катализатора, с другой.

Рассчитанные нами характеристики двухстадийной схемы позволили дополнительно снизить общий объем катализатора на 40-45% (с 264 до 150 м³) при практически неизменной производительности установки в целом. Учитывая высокую стоимость катализатора, предлагаемое нами проектное решение позволяет существенно снизить себестоимость продукта.

Выводы.

1. Разработаны оригинальные методики термодинамического анализа процессов на основе природного газа, включающие

- расчет коэффициентов фугитивности реального газа в системе синтеза метанола методом Ньютона-Доджа с определением мольных объемов газовой смеси по двухпараметрическому уравнению Редлиха-Квонга для условий, когда метанол и вода могут находиться в жидком состоянии;
- расчет равновесного состава в системе синтеза метанола, позволяющий получать устойчивое решение методом половинного деления системы двух нелинейных алгебраических уравнений, описывающих условия равновесия.

Впервые с использованием разработанных методов показано, при каких условиях выход метанола в промышленных реакторах близок к равновесному.

2. Разработан кинетический метод анализа активности низкотемпературных катализаторов синтеза метанола, включающий расчет констант скоростей синтеза метанола на основе экспериментальных данных и компьютерный анализ результатов. Метод позволяет оперативно корректировать параметры кинетических моделей для модифицированных катализаторов.

3. Впервые проведено исследование кинетики образования углеводородов в реакции гидрирования СО как побочной реакции синтеза метанола. Показано, что образование углеводородов является комплексом последовательно-параллельных превращений, определяемым характером адсорбции молекул СО и Н₂. С использованием кинетической модели, сформированной на этой основе, показано влияние условий синтеза на кинетику образования углеводородов, обобщена методика учета побочных реакций при кинетическом описании синтеза метанола.

4. Разработана адекватная нестационарная модель синтеза метанола, учитывающая дезактивацию Zn-Cu-катализатора при рабочем режиме его

эксплуатации и при кратковременных термических воздействиях. Впервые проведен анализ динамики изменения активности катализатора в различных условиях его эксплуатации.

5. Впервые проведен анализ эффективности синтеза метанола на Zn-Cu-катализаторах, модифицированных с использованием плазменных генераторов и обладающих повышенной термостабильностью. Определены параметры кинетической модели синтеза на образцах этого типа, получена количественная оценка константы скорости термической дезактивации и прогнозные оценки эффективности использования новых катализаторов в синтезе метанола.

6. С использованием нестационарной модели разработана методика и впервые проведены прогнозные расчеты изменения активности катализатора и технологических параметров работы реакторного блока синтеза метанола в различных условиях. Показано, что наиболее приемлемым критерием формирования оптимальной стратегии изменения управляющих параметров (давление, температура, состав и скорости потоков) является поддержание заданной производительности катализатора.

7. На основе комплексного физико-химического исследования впервые проведен совместный количественный анализ процессов конверсии природного газа и синтеза метанола с учетом прямых и обратных связей по синтез-газу. Предложены пути повышения производительности агрегатов синтеза метанола с 750000 до 870000 т метанола в год (на 16%), уменьшения расходных норм по природному газу, а также снижения общего объема катализатора.

8. Результаты работы внедрены и активно используются в ОАО «ТНХЗ», ЗАО «Метанол» (г.Томск) при решении оперативных и стратегических проблем развития производства метанола и при подготовке инженеров-химиков.

Основные результаты исследований опубликованы в работах:

1. Новиков А.А. Прикладная кинетика процессов на основе синтез-газа. Томск: Изд.Томского университета, 2001. 156с.
2. Кравцов А.В., Новиков А.А., Коваль П.И. Компьютерный анализ технологических процессов. Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1998. 216с.
3. Кравцов А.В., Новиков А.А., Коваль П.И., Иволгин Д.В., Навоенко С.В. Оптимизация многотоннажного производства метанола. //Хим.пром.1999.№8.С.49-52.

4. Иволгин Д.В., Новиков А.А., Кравцов А.В. Учет нестационарности при описании кинетики в моделировании синтеза метанола.//Хим.пром.2000. №12,с.34.
5. Новиков А.А., Кравцов А.В. Использование физико-химического подхода при моделировании оптимальных технологий на основе синтез-газа.//Изв.Высших учебных заведений «Химия и химическая технология», т.43, вып.3. Иваново: Изд. Ивановского Государственного химико-технологического университета.2000. С.73-81.
6. Коваль П.И., Новиков А.А., Кравцов А.В. Оптимизация процесса синтеза метанола в агрегатах большой единичной мощности//Химическая промышленность 1995. №3. С.139-145.
7. Новиков А.А., Набоких А.В., Кравцов А.В., Цыбулев П.Н. Влияние условий приготовления на активность высокодисперсного катализатора синтеза метанола.//Сб. "Вопросы кинетики и катализа", Иваново: Ивановский химико-технологический институт, Иваново.1988. С.67-68.
8. Патраков Ю.Ф., Новиков А.А., Кравцов А.В., Смольянинов С.И. Расчет реактора синтеза углеводородов из окиси углерода и водяного пара.//Химия твердого топлива, 1978, №5. С.71-73.
9. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Новиков А.А., Коваль П.И., Зеленко И.Ю., Ушева Н.В., Мойзес О.Е., Маслов С.Г., Баженов Д.А. Разработка научных основ, моделирование и оптимизация технологии переработки горючих ископаемых.// Известия ТПУ, т.303(1). Томск, изд. ТПУ, 2000. С.189-208.
10. A.V. Kravtsov, A.A. Novikov, A.A. Saifulin. The calculation non-stationary of industrial methanol synthesis at forecasting. XV International Conference on Chemical Reactors CHEMREACTOR-15, Abstracts, Novosibirsk, Boreskov Institute of Catalysis, 2001. P.133-136.
11. Новиков А.А., Набоких А.В., Волосожар Н.А., Кравцов А.В., Поп В.А., Цыбулев П.Н. Испытание катализаторов на основе ультрадисперсных порошков в синтезе метанола В кн.: «Физико-химические основы синтеза метанола. Тез.докл. 3 Всес.совещ. МЕТАНОЛ-3».- М.:Наука, 1986. С.62-64.
12. Новиков А.А., Коваль П.И., Кравцов А.В. Оптимизация процесса конверсии природного газа в производстве метанола//13 международная конференция по химическим реакторам. г. Новосибирск.1996. т.2.С.114-118.
13. Кравцов А.В., Новиков А.А., Коваль П.И. Разработка компьютерных комплексов для создания оптимальных технологий на основе синтез-

- газа//Тезисы докладов III Международной конф. по химии нефти. Томск. РИП «Раско», 1997.С.129-131.
14. Кравцов А.В., А.А.Новиков, С.В.Навоенко, Д.В.Иволгин. Модифицированный катализатор для двухстадийной схемы синтеза метанола//Тезисы докладов III Международной конф. по химии нефти. Томск. РИП «Раско», 1997.С.131-133.
 15. Кравцов А.В., Новиков А.А., Сайфуллин А.А. Физико-химический анализ и моделирование синтеза метанола с учетом изменения активности и селективности.//Вестник КазГУ, серия химическая, 2001, №2. С.48-49.
 16. Кравцов А.В., Новиков А.А., Коваль П.И., Иволгин Д.В., Навоенко С.В. Программный комплекс "KONVERS". Рег№50990000089 в ВНИИЦ. 1998.
 17. Кравцов А.В., Новиков А.А., Коваль П.И., Иволгин Д.В., Навоенко С.В. Программный комплекс "SYNTEZ". Рег№50990000087 в ВНИИЦ. 1998.
 18. Кравцов А.В., Новиков А.А., Коваль П.И., Иволгин Д.В. Программный комплекс "LABOR". Рег№50990000088 в ВНИИЦ. 1998.
 19. Кравцов А.В., Новиков А.А., Коваль П.И., Иволгин Д.В., Навоенко С.В. Программный комплекс "EKSPERT". Рег№50990000090 в ВНИИЦ. 1998.
 20. Кравцов А.В., Новиков А.А., Коваль П.И. Методы анализа химико-технологических процессов. Учебное пособие. Томск: изд. ТПУ, 1994. 76с.
 21. Кравцов А.В., Новиков А.А., Коваль П.И. Основы компьютерных методов анализа химико-технологических процессов. Учебное пособие. Томск: изд. ТПУ. 1996. 69с.
 22. Кравцов А.В., Новиков А.А., Коваль П.И. Компьютерный анализ химических реакторов. Учебное пособие. Томск: изд. ТПУ, 1998. 112с.
 23. Кравцов А.В., Новиков А.А., Коваль П.И., Иволгин Д.В. Компьютерный анализ ХТС производства метанола на основе природного газа.//XIV Международная конф. по химическим реакторам ХИМПРЕАКТОР-14. Сб. тезисов. Новосибирск. 1998.С.109-110.
 24. Коваль П.И., Новиков А.А., Кравцов А.В. Компьютерные обучающие комплексы по технологии крупнотоннажного производства метанола//Там же.С.220-221.
 25. Коваль П.И., Новиков А.А., Кравцова Т.А. О выборе методов термодинамических расчетов синтеза метанола//Там же.С.222-223.
 26. Кравцов А.В., Ушева Н.В., Новиков А.А., Мойзес О.Е. Компьютерные методы анализа и синтеза технологических процессов в профессиональных программах инженерного образования. //Тез.докл.Международной научно-

- практической конф. «Технические университеты. Проблемы, опыт, перспективы». г.Томск. ТПУ. 1994.С.78.
27. Кравцов А.В., Новиков А.А., Мойзес О.Е. Проблемы обучения компьютерным методам проектирования химико-технологических процессов//Тез.докл.Международной научно-практической конф. «Организация учебного процесса и технология обучения в системе многоуровневой подготовки специалистов». г.Томск. ТПУ. 1995.С.62-63.
 28. Кравцов А.В., Ушева Н.В., Новиков А.А., Мойзес О.Е., Коваль П.И. Кинетика и моделирование процессов на основе синтез-газа//Тезисы докладов II международной конференции по химии нефти 27-30 IX.1994 г. Томск.С.163.
 29. Кравцов А.В., А.А.Новиков, С.В.Навоенко, Д.В.Иволгин. Компьютерный анализ кинетики синтеза метанола//Тезисы докладов III Международной конф. по химии нефти. Томск. РИП «Раско», 1997.С.133-134.
 30. Новиков А.А., Коваль П.И., Кравцова Т.А. Алгоритмы компьютерного анализа технологии синтетического метанола//2 сибирский конгресс по прикладной и индустриальной математике (ИНПРИМ-96) г. Новосибирск. 1996.С.63.
 31. Коваль П.И., Новиков А.А, Кравцов А.В. Прикладной термодинамический анализ синтеза метанола на установке М-750//Тезисы докладов 8-го отраслевого совещания «Проблемы и перспективы развития Томского нефтехимического комбината», г. Томск., 1994.С.72.
 32. Коваль П.И., Михеева Е.А., Новиков А.А, Медведев М.Д. Сравнительная эффективность катализаторов в синтезе метанола//Там же. С.74.
 33. Коваль П.И., Новиков А.А., Кравцов А.В., Федоров А.Ф. Вычислительный комплекс для компьютерного анализа производства метанола М-750//Там же. С.71-72.
 34. Кравцов А.В., Новиков А.А., Коваль П.И., Навоенко С.В. Прикладные балансовые расчеты технологической схемы синтеза метанола//Тезисы докладов 9-го отраслевого совещания "Проблемы и перспективы развития Томского нефтехимического комбината. г.Томск. 1995. С.73-74.
 35. Новиков А.А., Коваль П.И., Кравцова Т.А. Анализ эффективности выделения метанола из продувочных газов синтеза//Там же. С.78-79.
 36. Кравцов А.В., Новиков А.А., Коваль П.И. Оптимизация технологического режима синтеза метанола//Там же. С.73-75.

37. Новиков А.А., Боганов А.Ю. Расчет остаточного ресурса работы катализатора сероочистки природного газа в производстве метанола//Там же. С.77.
38. Коваль П.И., Кравцова Т.А., Новиков А.А., Кравцов А.В. Компьютерные комплексы анализа и оптимизация производства метанола на основе природного газа//Научно-практическая конференция, посвященная 100-летию ТПУ. г.Томск. 1996. С.31.
39. Новиков А.А., Коваль П.И., Кравцова Т.А. Оптимизация технологического режима печей конверсии природного газа в производстве метанола//Тезисы докладов 10-го отраслевого совещания "Проблемы и перспективы развития ТНХК". г.Томск. 1996. С.74.
40. Кравцов А.В., Новиков А.А., Коваль П.И., Кравцова Т.А. Компьютерные системы технологического сопровождения синтеза метанола на основе природного газа//Там же. С.73.
41. Кравцов А.В., Новиков А.А., Иволгин Д.В. Формирование нестационарной кинетической модели синтеза метанола на Zn-Cu-катализаторах. – Том. политехн. ун-т. Томск, 1999.-13с.-Рук.деп.в ВИНТИ 28.10.99г.,№3199-B99.
42. Кравцов А.В., Новиков А.А., Иволгин Д.В. Двухстадийная схема синтеза метанола, как вариант реконструкции крупнотоннажных производств метанола с проточно-циркуляционной схемой. – Том. политехн. ун-т. Томск, 1999.-7с.-Рук.деп.в ВИНТИ 28.10.99г.,№3200-B99. 6с.
43. Кравцов А.В., Новиков А.А., Коваль П.И., Иволгин Д.В. Производство метанола большой единичной мощности: анализ и оптимизация. – Том. политехн. ун-т. Томск, 1999.-7с.-Рук.деп.в ВИНТИ 28.10.99г.,№3201-B99. 7с.
44. Кравцов А.В., Патраков Ю.Ф., Днепровский С.Н., Левашова А.И., Судобин Н.Г., Новиков А.А. Синтез углеводов из окиси углерода, водорода и водяного пара Рук.деп.в ВИНТИ, №11д-579, БУ №11, 1979. 16с.
45. Новиков А.А., Кравцов А.В., Смольянинов С.И. Кинетические закономерности образования углеводов в реакции гидрирования окиси углерода. Сообщение 1. Исследование кинетики образования углеводов в области низких температур Рук.деп. в ОНИТЭХИМ 6.02.84г., №99хн-Д84. 14с.

46. Новиков А.А., Кравцов А.В., Смольянинов С.И. Кинетические закономерности образования углеводов в реакции гидрирования окиси углерода. Сообщение 2. Влияние температуры реакции на кинетику образования углеводов Рук.деп.в ОНИИТЭХИМ 6.02.84г., №100хн-Д84. 19с.
47. Кравцов А.В., Ушева Н.В., Мойзес О.Е., Новиков А.А. Разработка кинетической модели процесса гидрирования оксида углерода Томск.-1985.- 11с.-Рук.деп.в ЦНИИТЭНефтехим, №35хн-85деп. 9с.
48. Кравцов А.В., Новиков А.А., Мойзес О.Е. Модельный анализ гипотез о механизме и кинетическое описание реакции гидрирования окиси углерода.- Томск.-1986.-9с.- Рук.деп. в ОНИИТЭХИМ 26.03.86г., №426хп-86. 12с.
49. Новиков А.А., Волосожа Н.А., Набоких А.В., Кравцов А.В. Влияние условий восстановления ультрадисперсных катализаторов на их активность и селективность в синтезе метанола. - Томск, 1986, Рук.деп. в ОНИИТЭХИМ, №770хн-86деп. 4с.
50. Новиков А.А., Набоких А.В., Волосожа Н.А. Изменение физико-химических характеристик плазмохимических катализаторов в процессе синтеза метанола. Рук.деп.в ОНИИТЭХИМ, №770хн-86деп. 6с.

А.В. Новиков



Подписано к печати 18.12.01. Формат 60х84/16. Бумага офсетная №1.
Печать RISO. Усл.печ.л. 2.04. Уч.-изд.л. 1.84. Тираж 150 экз. Заказ № 408.
Типография ТПУ. 634034, Томск, пр.Ленина, 30.