

передачі породи из конкретного проходческого забоя на отвал; k - количество работающих забоев; t_j - момент передачи и складирования породы из забоя на отвал в определенное место; f_j - свойства единичных объемов пород, извлекаемых из забоя (химические, физические); x_j, y_j, z_j - координаты точек, указывающие расположение единичных объемов в определенном месте забоя; γ_j - случайная величина, зависящая от режима работы конкретного забоя (цикличность работы, аварийные ситуации, круглосуточный режим), а также от технологии ведения горных работ (БВР, с помощью комбайнов).

Применительно к полученной выше информации можно сказать, что зная свойства горных пород, извлекаемых за определенный промежуток времени из ряда одновременно работающих проходческих забоев, можно формировать отвал как техногенное месторождение путем отсыпки извлеченной породы в определенное место яруса по определенной схеме с учетом его последующей рекультивации при непрерывном геомеханическом контроле устойчивости, несущей способности и осадок.

Список литературы

1. **Матлак Е. С.** Безотходное производство – основное направление использования природных ресурсов и охраны окружающей среды / **Е. С. Матлак** / Общегосударственный научно-технический журнал. – Донецк: ДонГТУ, 1998. – С. 10 – 14.
2. Оцінки екологічного стану навколишнього середовища при реструктуризації вугільної промисловості. Методи захисту і відновлення довкілля : матеріали міжнародної наук.-практ. конф. / Уголь України. – 2000. – № 7. – С. 24 – 26.
3. Методические указания по проектированию рекультивации нарушенных земель на действующих и проектируемых предприятиях угольной промышленности. – Пермь: ВНИИОСуголь – 1991.
4. Охрана природы. Земли. Классификация нарушенных земель для рекультивации. ГОСТ 17.5.3.02-84.
5. **Малеев Н.Г.** Схемы строительства и формирования многоярусных отвалов / **Малеев Н.Г., Котровский М.Н.**— Современные технологии освоения минеральных ресурсов. Сб. научных трудов. Вып. 1. —Красноярск: Изд-во КГУЦМиЗ, 2003. —140с.
6. **Fines, P, Wilson, G W, Williams, D J, Tran, A B and Miller, S**, 2003. Field characterization of two full-scale waste rock piles, in Proceedings Sixth International Conference on Acid Rock Drainage, pp 903-910 (The Australasian Institute of Mining and Metallurgy: Melbourne).
7. **Зеленский А.С.** Разработка автоматизированной системы геолого-маркшейдерского обеспечения для рудных карьеров / **Зеленский А.С., Баран С.В., Лысенко В.С., Чурип Н.А.**—Вісник КТУ – Кривий Ріг: КТУ, 2008.—Вип. 20.—С. 50-56.
8. Горно дело. Энциклопедический справочник. Том 9. Поверхность шахт.: Москва, Госгортехиздат, 1959.—С.155-167.
9. **Букринский В.А.** Вопросы геометризации физико-технических и горно-геометрических показателей месторождения для моделирования на ЭЦВМ.-М.:МИРГЭМ, 1966.-128с.

Рукопись поступила в редакцию 19.02.13

УДК 519.2.51.05

О.В. ПОРКУЯН, д-р техн. наук, проф., О.Ю. ОЗОРНИН, аспірант
Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля,
м. Сєверодонецьк

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ СИНТЕЗУ МЕТАНОЛУ ЯК ОБ'ЄКТА КЕРУВАННЯ

У статті розглянуто кінетичне моделювання процесу синтезу метанолу в залежності від умов реалізації процесу. Сформульовані в загальному вигляді моделі синтезу метанолу–сирцю на основі матеріального та теплового балансу.

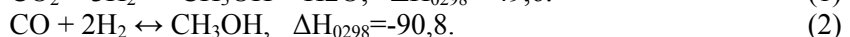
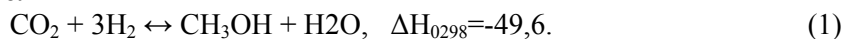
Постановка проблеми та її зв'язок із науковими та практичними завданнями. Виробництво метанолу є одним з найважливіших виробництв хімічної галузі. Його річне виробництво в світі складає кілька десятків мільйонів тон. Це пов'язано з тим, що метанол є сировиною для багатьох інших виробництв: формальдегіду, метиламінів, синтетичного каучуку, полівінілхлоридних та карбамідних смол тощо. Метанол використовують як добавку до палив, а також для багатьох інших цілей. Сировиною для виробництва метанолу є синтез-газ. Зважаючи на те, що на більшості підприємств синтез-газ отримують із природної сировини (природного газу),

то актуальною є задача оптимізації виробництва метанолу з метою ресурсозбереження та більш ефективного використання сировини.

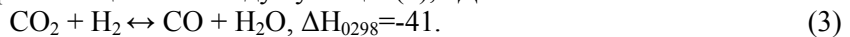
Аналіз досліджень і публікацій. Хімічний склад синтез-газу та умови проведення каталітичних перетворень для отримання метанолу суттєво впливають на кінцевий результат та механізми процесів. При цьому для досягнення оптимального виходу метанолу і максимального економічного ефекту необхідно підтримувати певні температури, тиск, концентрацію і активність каталізатора [1-4]. Для розрахунку цих показників необхідні відповідні моделі, в тому числі кінетична модель перетворення.

Незважаючи на те, що синтез метанолу проводиться у промислових масштабах з 1923 року, питання стосовно його реакційного механізму та кінетичних особливостей і надалі залишаються відкритими [2], дослідники ще й досі не прийшли до узгодженої моделі цього процесу.

За результатами досліджень [5], зроблені висновки, що в основі виробництва метанолу лежать екзотермічні реакції гідрогенізації діоксиду вуглецю CO_2 (1), реакція гідрогенізації монооксида вуглецю CO (2), кДж/моль



Поряд з цими основними реакціями можуть мати місце також цілий ряд додаткових, наприклад зворотна реакція гідрогенізації монооксида вуглецю (3), кДж/моль.



Умови хімічної рівноваги для зазначених основних реакцій наведені у табл. 1.

Таблиця 1

Температура, °C	Перетворення CO			Перетворення CO_2		
	тиск, МПа			тиск, МПа		
	5	10	30	1	10	30
251,85	0,524	0,769	0,951	0,035	0,052	0,189
301,85	0,174	0,440	0,825	0,064	0,081	0,187
351,85	0,027	0,145	0,600	0,100	0,127	0,223
401,85	0,015	0,017	0,310	0,168	0,186	0,260

При гідрогенізації монооксида вуглецю CO можуть утворюватись побічні продукти, такі як вищі спирти та вуглеводні. У даному випадку утворення метанолу не є досить стабільним та пріоритетним напрямком перебігу реакції; при цьому також може проходити реакція метанування з утворенням метану. Селективність каталізатору має дуже важливе значення у процесі отримання метанолу. Селективність багатьох сучасних мідь-цинк-алюмінієвих каталізаторів перевищує 99%.

На даний момент однією з парадигм є точка зору, згідно з якою метанол утворюється в основному шляхом гідрогенізації CO_2 [6-9]. В межах роботи [4] стверджується, що основна роль CO полягає у видаленні абсорбованого кисню з поверхні каталізатору, що у свою чергу приводить до взаємодії CO_2 з H_2 . Існуючі методики проведення досліджень різняться умовами (значеннями температур та тисків), складом синтез-газу та використовуваними каталізаторами. При розробці певних моделей взаємодія CO та H_2 розглядається як основна реакція синтезу метанолу; інші моделі розробляються з огляду на точку зору, згідно з якою основним компонентом синтезу метанолу є CO_2 . Отже, існує певна кількість кінетичних рівнянь різного рівня деталізації. Загальна форма кінетичних рівнянь може також різнитись через припущення щодо обмежуючих умов. На думку деяких авторів, вихід цільового продукту обмежується термодинамікою процесу; у той же час рівняння інших авторів базуються на обмеженнях переносу мас. Окрім цього, при проведенні лабораторних досліджень обмежуючі умови часто ігноруються [1].

З огляду на розвиток та вдосконалення технологій синтезу метанолу, більш пізні моделі були складені для процесів синтезу під низьким тиском з використанням мідних каталізаторів. Наведене нижче кінетичне рівняння розроблене Леоновим та ін. [8]

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = k_2 \cdot \left(\frac{p_{\text{CO}}^{0,5} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0,66}} - \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0,34}}{p_{\text{CO}}^{0,5} \cdot p_{\text{H}_2} \cdot K_2} \right), \quad (4)$$

де k_2 - константа швидкості перебігу реакції (2).

При розробці вищезазначеного рівняння також враховувалась точка зору, що синтез метанолу здійснюється лише за рахунок перетворення CO , а вплив CO_2 відкидався.

З того часу був проведений ряд нових досліджень кінетики синтезу метанолу. У роботі [10] розглядався процес синтезу метанолу переважно як процес гідрогенізації СО, але при цьому у кінетичному рівнянні враховувався вплив СО₂. В межах даної роботи було виявлено, що максимальний вихід цільового продукту спостерігається при відповідному значенні співвідношення p_{CO}/p_{CO_2} .

У роботах [11] та [12] була отримана кінетична модель, у якій були враховані реакції гідрогенізації СО, СО₂ та реакція СО з Н₂О. Дослідження проводились при тиску 1,5-5,0 МПа. У цих роботах використовувались кінетичні рівняння елементарних стадій кожної реакції; в результаті були отримані 48 можливих схем реакцій. За допомогою статистичних методів були відібрані наступні рівняння для кінетичної моделі

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{k_1 \cdot K_{CO_2} \cdot (f_{CO_2} \cdot f_{H_2}^{3/2} - f_{CH_3OH} \cdot f_{H_2O} / f_{H_2}^{3/2} \cdot K_1^{eq})}{(1 + K_{CO} \cdot f_{CO} + K_{CO_2} \cdot f_{CO_2}) \cdot (f_{H_2}^{1/2} + (K_{H_2O} / K_{H_2}^{1/2}) \cdot f_{H_2O})}, \\ r_2 &= \frac{k_2 \cdot K_{CO} \cdot (f_{CO} \cdot f_{H_2}^{3/2} - f_{CH_3OH} / f_{H_2}^{1/2} \cdot K_2^{eq})}{(1 + K_{CO} \cdot f_{CO} + K_{CO_2} \cdot f_{CO_2}) \cdot (f_{H_2}^{1/2} + (K_{H_2O} / K_{H_2}^{1/2}) \cdot f_{H_2O})}, \\ r_{WGS} &= \frac{k_3 \cdot K_{CO_2} \cdot (f_{CO_2} \cdot f_{H_2} - f_{H_2O} \cdot f_{CO} / K_3^{eq})}{(1 + K_{CO} \cdot f_{CO} + K_{CO_2} \cdot f_{CO_2}) \cdot (f_{H_2}^{1/2} + (K_{H_2O} / K_{H_2}^{1/2}) \cdot f_{H_2O})}, \end{aligned} \quad (5)$$

де r_1, r_2 - швидкості утворення метанолу за реакціями (1) та (2); r_{WGS} - швидкість перебігу реакції (3); f_i - летючість i -го компонента; K_i - константа рівноваги за i -м компонентом; k_1, k_2, k_3 - константи швидкості реакцій (1), (2) та (3) відповідно; $K_1^{eq}, K_2^{eq}, K_3^{eq}$ - константи рівноваги реакцій (1), (2) та (3) відповідно.

Первинне кінетичне рівняння двофазного процесу синтезу метанолу було отримане в межах роботи [11]. Пізніше було встановлено, що обмеження переносу мас впливають на значення параметрів моделі. Авторами [12] були змодельовані обмеження переносу мас та проведені повторні обчислення параметрів. Моделювання обмежень переносу мас також проводилось у роботі [13]. У межах даної роботи була розроблена досить складна дифузійна модель. Пізніше у роботі [14] був проведений порівняльний аналіз різних видів дифузійних моделей різних рівнів складності. Був отриманий висновок, що внутрішній перенос мас може бути адекватно змодельований з використанням простих моделей.

Результати досліджень хімічної рівноваги процесу синтезу метанолу наведені в роботі [15]. Були визначені рівняння для констант рівноваги за умов розгляду ідеального газу та компенсації фактичної неідеальності за допомогою рівняння стану Соаве-Редліха-Квонга. Отримані рівняння хімічної рівноваги також використовувались у межах інших досліджень, наприклад, у роботах [8], [16]. В останній використовувались рівняння, отримані у [15], у процесі дослідження впливу початкового складу синтез-газу і значень температури та тиску на значення рівноважних концентрацій компонентів. У межах даних досліджень було виявлено, що значення температури та тиску значно впливають на рівноважні концентрації. При збільшенні значення температури зменшується об'ємна частка виходу метанолу за основною реакцією; у той же час збільшення значення тиску має протилежний ефект.

У роботі [17] була досліджена кінетика трьохфазного процесу синтезу метанолу. Було виявлено, що кінетичне рівняння, отримане для двофазного процесу синтезу, підходить і для описання трьохфазного процесу. Були визначені параметри трьохфазної системи. Також було встановлено, що у випадку трьохфазного процесу синтезу основною реакцією є реакція гідрогенізації СО₂, у той час як у випадку двофазного процесу синтезу - реакція гідрогенізації СО. Відповідно до [8], у рівняннях, представлених у роботах [11] та [12], спостерігається певна неузгодженість стосовно проміжних продуктів загальної реакції. У роботі [8] припускається, що СО₂ є основним джерелом вуглецю у процесі синтезу метанолу. Автори отримали кінетичне рівняння, яке базується на наступному реакційному механізмі



У межах роботи [18] проводились дослідження проміжних продуктів синтезу метанолу, при цьому проміжні продукти ігнорувались при складанні кінетичної моделі

$$r_{CH_3OH} = \frac{k_1 \cdot p_{CO_2} \cdot p_{H_2} \cdot (1 - p_{CH_3OH} \cdot p_{H_2O} / K_1^{eq} \cdot p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^3)}{(1 + K_{WH} \cdot p_{H_2O} / p_{H_2} + \sqrt{K_{H_2} \cdot p_{H_2} + K_{H_2O} \cdot p_{H_2O}})^3}, \quad (7)$$

$$r_{WGS} = \frac{k_3 \cdot p_{CO_2} \cdot [1 - K_3^{eq} \cdot (p_{H_2O} \cdot p_{CO} / p_{CO_2} \cdot p_{H_2})]}{(1 + K_{WH} \cdot p_{H_2O} / p_{H_2} + \sqrt{K_{H_2} \cdot p_{H_2} + K_{H_2O} \cdot p_{H_2O}})}$$

де r_{CH_3OH} - швидкість утворення метанолу за реакцією (1); інші позначення відповідають позначенням для (5).

Перебіг процесів при синтезі метанолу залежить від типу реактора. Так, у роботі [3] досліджувалась кінетика синтезу метанолу у суспензійному реакторі з перемішувачем. У межах даної роботи використовувався комерційний мідь-цинк-алюмінієвий Cu/ZnO/Al₂O₃ каталізатор. Було встановлено, що перебіг рідкофазного процесу синтезу може бути вдало описаний при використанні механізму Ленгмюра-Хіншельвуда для описання елементарних стадій на поверхні каталізатора. Було також встановлено, що вихід метанолу у рідкій фазі також є пропорційним концентрації CO₂, а не CO. Також було виявлено, що у процесі рідкофазного синтезу вода теж відіграє важливу роль.

Систематизація раніше запропонованих кінетичних рівнянь здійснена у роботі [4]. Результати при цьому можна навести у вигляді табл. 2.

Таблиця 2

Каталізатор	Рівняння	Синтез-газ, % об.	Температура, °К	Тиск, МПа
Порошкоподібний мідь-цинк-алюмінієвий каталізатор Cu/Zn/Al (5-10 мм) Freeze-100	$r_{CH_3OH} = k_2 \cdot \left(c_{CO} \cdot c_{H_2}^2 - \frac{c_{CH_3OH}}{K_2} \right)$	CO: 25 CO ₂ : 19 H ₂ : 50	473-543	3,5-7,0
United catalyst Freeze-100	$r_{CH_3OH} = k_2 \cdot (c_{CO} \cdot c_{H_2}^2)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(1 - \frac{c_{CH_3OH}}{c_{H_2}^2 \cdot c_{CO} \cdot K_2} \right)$	CO: 19-51 CO ₂ : 4-13 H ₂ : 35-55	523	2,0-6,0
United catalyst EPJ-25 100-120 mesh	$r_{CH_3OH} = k_2 \cdot (p_{H_2} - p_{H_2,eq})$ $r_{CH_3OH} = k_2 \cdot (c_{H_2} - c_{H_2,eq})$	CO: 15-50 CO ₂ : 5-10 H ₂ : 34-75	478-523	4,15-9,02
Мідь-цинк-алюмінієвий каталізатор Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ EPJ-25	$r_{CH_3OH} = \frac{k_2 \cdot (c_{CO} \cdot c_{H_2}^2 - c_{CH_3OH} / K_2)}{(K_0 + K_{H_2} \cdot c_{H_2}^{0,82} + K_{CO} \cdot c_{CO}^{0,82} + K_{CH_3OH} \cdot c_{CH_3OH}^{2,09})^{\frac{1}{n}}}$	CO: 4,9-50 CO ₂ : 6,8-10 H ₂ : 14-70 CH ₃ OH: 1,5-23	477-523	4,4-8,9
Мідь-цинк-алюмінієвий каталізатор Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	$r_{CH_3OH} = k_2 \cdot \left(c_{H_2} - \frac{c_{CH_3OH}}{K_2 \cdot c_{CO} \cdot c_{H_2}} \right)$	CO: 26,2; 15 CO ₂ : 6,9; 10 H ₂ : 62,7; 70 CH ₄ : 4,2; 5	493-513	7,85-10,13

Формулювання цілей статті. Як впливає з наведеного аналізу, відсутність єдиного підходу до проблем моделювання обумовлена різноманітністю умов, в яких здійснюється виробництво метанолу. У даній роботі як об'єкт моделювання та оптимізації розглядався технологічний процес синтезу метанолу-сирцю на підприємстві «Северодонецьке виробниче об'єднання «Азот». Умови здійснення синтезу наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Реактор синтезу	Каталізатор	Вміст основних компонентів у синтез-газі	Температура та тиск процесу
Трубчастий реактор, колона шахтного типу (об'єм: 100 м ³)	СНМ-У (об'єм: 59 м ³ ; 4 шари) CuO: 53±3% ZnO: 26±2% Al ₂ O ₃ : 5,5±0,7%	H ₂ : 60-70 % об. CO: 20-27 % об. CO ₂ : ≤7 % об.	Тиск: ≤5,3 МПа Температура: ≤300 °С

Отже, метою даної статті є побудова моделі для технологічного процесу синтезу метанолу-сирцю на основі кінетичних рівнянь та рівнянь матеріального та енергетичного балансу для умов виробництва, реалізованих на «Северодонецькому виробничому об'єднанні «Азот».

Викладення основного матеріалу. Підбір моделі здійснювався згідно зі структурно-логічною схемою стадії синтезу метанолу-сирцю як об'єкту керування (для установлення зв'язку між вхідними та вихідними змінними).

Основним вузлом стадії синтезу метанолу-сирцю на «Северодонецькому виробничому об'єднанні «Азот» є реактор синтезу, внутрішній простір якого заповнено каталізатором [18]. Вся маса каталізатора умовно розбита на чотири шари, що забезпечує рівномірний розподіл холодного газу в товщі каталізатора і змішування газу основного ходу і холодного потоку газу, який використовується для регулювання температури у реакторі. Синтез-газ, стиснутий до потрібного тиску та змішаний з циркуляційним газом, частково, після підігріву у теплообмінниках подається в реактор, інша - холодна - частина використовується у якості охолоджуючого агента для регулювання температури процесу. Вихідний потік продуктів реакцій (метанол-сирець) з реактора охолоджується у теплообміннику за допомогою циркуляційного газу. Далі вихідний потік піддається додатковому охолодженню у системі повітряного охолодження та у холодильниках-конденсаторах, при цьому відбувається конденсація метанолу й води. Розділення рідкої та газоподібної фаз відбувається під тиском у сепараторі.

Обмежимося у даній роботі лише розглядом процесів у реакторі.

Структурно-логічну схему процесу синтезу метанолу-сирцю наведено на рис. 1.

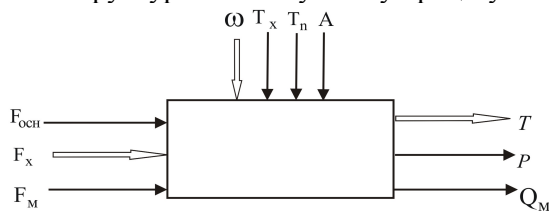


Рис.1

Вхідні керуючі змінні: $F_{очн}$ - витрата синтез-газу за основним ходом, F_x - вектор витрат холодного синтез-газу за байпасами, F_m - витрата метанолу-сирцю.

Вихідні змінні: T - вектор температур, що характеризує температурний розподіл у реакторі за шарами каталізатору, P - тиск у реакторі, Q_m - концентрація метанолу на виході з реактору.

Збурення: ω - вектор, що характеризує кількісний склад синтез-газу, T_x - температура холодного синтез-газу, T_n - температура підігрітого синтез-газу на вході в реактор за основним ходом, A - активність каталізатору.

Зважаючи на умови проведення синтезу будемо використовувати кінетичне рівняння типу Ленгмюра-Хіншельвуда, яке описує процес синтезу метанолу під низьким тиском 3-9 МПа [19]. Дослідження проведені в умовах використання польського промислового каталізатору (CuO – 60 % мас., ZnO - 30% мас., Al_2O_3 - 7,5% мас.). Було виявлено, що процес синтезу метанолу перебігає переважно шляхом гідрогенізації CO_2 , при цьому CO виступає у якості джерела вуглецю. Слід відмітити, що було проведено кілька простих експериментів [19]. При використанні синтез-газу, який містив лише CO_2 та H_2 , процес синтезу метанолу перебігав безперешкодно та з високою селективністю. У разі використання синтез-газу, до складу якого входили CO та H_2 за відсутності CO_2 та H_2O (при повному виключенні пари зі складу синтез-газу), метанол не утворювався. Процес утворення метанолу починався одразу після включення води до складу пари. Причина полягає у реакції CO з H_2O , при якій з CO та H_2O утворюється CO_2 , котрий далі реагує з H_2 з утворенням метанолу. Кінетична модель [19] має вигляд

$$r_1 = k_1 \cdot K_{H_2}^2 \cdot K_{CO_2} \cdot \left[\frac{p_{H_2}^2 \cdot p_{CO_2} - \frac{p_{CH_3OH} \cdot p_{H_2O}}{K_1^{eq} \cdot p_{H_2}}}{\left(1 + K_{H_2} \cdot p_{H_2} + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2} + K_{CH_3OH} \cdot p_{CH_3OH} + K_{H_2O} \cdot p_{H_2O} + K_{CO} \cdot p_{CO}\right)^2} \right], \quad (8)$$

$$r_3 = k_3 \cdot K_{H_2} \cdot K_{CO_2} \cdot \left[\frac{p_{H_2} \cdot p_{CO_2} - \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{K_3^{eq} \cdot p_{H_2O}}}{\left(1 + K_{H_2} \cdot p_{H_2} + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2} + K_{CH_3OH} \cdot p_{CH_3OH} + K_{H_2O} \cdot p_{H_2O} + K_{CO} \cdot p_{CO}\right)^2} \right],$$

де r_1, r_3 - швидкості утворення метанолу за реакціями (1) та (3); p_i - парціальний тиск i -го компонента; K_i - константа рівноваги за відповідним компонентом; K_1^{eq}, K_3^{eq} - константи рівноваги реакцій (1) та (3); k_1, k_3 - константи швидкості перебігу реакцій (1) та (3).

Для установлення функціональних співвідношень змінних Q_m, T, P з вхідними змінними та для урахування збурень будемо використовувати кінетичне рівняння, отримане з урахуванням (14)

$$dQ = k_1 \cdot K_{H_2}^2 \cdot K_{CO_2} \cdot \left[\frac{p_{H_2}^2 \cdot p_{CO_2} - \frac{p_{CH_3OH} \cdot p_{H_2O}}{K_1^{eq} \cdot p_{H_2}}}{(1 + K_{H_2} \cdot p_{H_2} + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2} + K_{CH_3OH} \cdot p_{CH_3OH} + K_{H_2O} \cdot p_{H_2O} + K_{CO} \cdot p_{CO})^2} \right] dt +$$

$$+ k_3 \cdot K_{H_2} \cdot K_{CO_2} \cdot \left[\frac{p_{H_2} \cdot p_{CO_2} - \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{K_3^{eq} \cdot p_{H_2O}}}{(1 + K_{H_2} \cdot p_{H_2} + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2} + K_{CH_3OH} \cdot p_{CH_3OH} + K_{H_2O} \cdot p_{H_2O} + K_{CO} \cdot p_{CO})^2} \right] dt, \quad (9)$$

тут dQ/dt - швидкість утворення метанолу з урахуванням реакцій (1) - (3), (6). Швидкість хімічних перетворень k можна визначити за допомогою рівняння Арреніуса

$$k = k_0 \cdot e^{\left(\frac{E}{R \cdot T}\right)},$$

де k_0 - константа швидкості хімічних перетворень, E - енергія активації перетворень, R - універсальна газова стала, T - температура.

З іншого боку, концентрація метанолу може бути визначена на основі рівнянь матеріального балансу [5]

$$Q_{cz} = \frac{(Q_m + Q_b + Q_n) c_u}{c_u - c_o}, \quad (10)$$

де Q_{cz} - кількість синтез-газу, який витрачається на виробництво метанолу Q_m , води Q_b , побічних продуктів Q_n ; c_o , c_u - вміст інертних компонентів у вхідному та циркуляційному газі відповідно. Концентрація побічних продуктів у метанолі за умов, що розглядаються, не перевищує 0,5%.

Щоб спростити процедуру обчислень для визначення концентрації метанолу можна застосувати часткові моделі на основі матеріального балансу [20]. Для визначення оптимальних керувань за концентрацією метанолу складемо баланс за масою метанолу як цільового компонента

$$dm_1 + dm_2 + dm_p = dm_v + dm, \quad (11)$$

де dm_1 - маса цільового компонента, що надходить в реактор з синтез-газом по основному ходу; dm_2 - маса цільового компонента, що надходить в реактор з синтез-газом по холодним байпасам; dm_p - маса цільового компонента, що утворюється в реакторі в результаті хімічних реакцій; dm_v - маса цільового компонента, що накопичується в реакторі; dm - маса цільового компонента, що виводиться з реактора.

Кожний з доданків цього рівняння пов'язаний з основними технологічними змінними, що дозволяє отримати необхідну складову моделі, а саме залежність $Q_m = Q_m(F_{очн}, F_x, F_m, \omega, T_x, T_n, A)$.

Для синтезу керування за каналом тиску необхідно скласти матеріальний баланс компонентів, що утворюють тиск у реакторі

$$dm_1^* + dm_2^* = dm_v^* + dm^*, \quad (12)$$

де dm_1^* - маса реагентів, що надходять в реактор з потоком синтез-газу за основним ходом; dm_2^* - маса реагентів, що надходять в реактор з потоками циркуляційного газу по холодним байпасам; dm_v^* - маса реагентів, що накопичуються в реакторі; dm^* - маса реагентів, що виводяться з реактора.

Це співвідношення дозволяє отримати другу модель: $P = P(F_{очн}, F_x, F_m, \omega, T_x, T_n, A)$.

Для того, щоб розробити математичну модель газового реактора за температурою, необхідно скласти рівняння теплового балансу. Тепло надходить в реактор з потоками реагентів, виділяється в процесі протікання хімічних реакцій. Частина даного тепла накопичується в реакторі, частина виводиться з нього з вихідним потоком. При складанні математичної моделі приймається, що витрата тепла в навколишнє середовище незначна і нею можна знехтувати. Отже, рівняння теплового балансу буде мати вигляд

$$dq_1 + dq_2 + dq_p = dq_v + dq, \quad (13)$$

де dq_1 - кількість тепла, що надходить з потоком синтез-газу за основним ходом; dq_2 - кількість тепла, що надходить з потоком газу по холодним байпасам; dq_p - кількість тепла, що виділяється в результаті протікання хімічних реакцій; dq_V - кількість тепла, що накопичується в реакторі; dq - кількість тепла, що виводиться з реактора.

Висновки і перспективи подальших досліджень. Отже, за результатами аналізу об'єкту дослідження була складена структурно-логічна схема процесу синтезу метанолу-сирцю та сформульована модель у вигляді системи рівнянь (9)-(13), що дозволяє встановити функціональні зв'язки між вхідними та вихідними змінними.

Напрямок подальших досліджень буде деталізація отриманої моделі та врахування збурюючих впливів.

Список літератури

1. Modelling in methanol synthesis : Report A № 37 / **O. Mäyrä, K. Leiviskä**. – Finland : University of Oulu, Control Engineering Laboratory, 2008. – 43 P.
2. **Rozovskii A. Y.** Fundamentals of methanol synthesis and decomposition / **A. Y. Rozovskii, G. I. Lin** // Topics in Catalysis. – 2003. – Vol. 22. – P. 137-150.
3. **Šetinc M.** / Dynamics of a mixed slurry reactor for the three-phase methanol synthesis / **M. Šetinc, J. Levec** // Chemical Engineering Science. – 2001. – Vol. 56. – P. 6081-6087.
4. **Šetinc M.** On the kinetics of liquid-phase methanol synthesis over commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst / **M. Šetinc, J. Levec** // Chemical Engineering Science. – 1999. – Vol. 54. – P. 3577-3586.
5. Химические вещества из угля. Пер. с нем. / Под ред. **И.В. Калечица**. - М.: Химия. -1980. -616с.
6. **Coteron A.** Kinetics of the synthesis of methanol from CO+H₂ and CO+CO₂+H₂ over copper-based amorphous catalysts / **A. Coteron, A. N. Hayhurst** // Chemical Engineering Science. – 1994. – Vol. 49. – № 2. – P. 209-221.
7. **Skrzypek J.** Thermodynamics and kinetics of low pressure methanol synthesis / **J. Skrzypek, M. Lachowska, M. Grzesik** [et al.] // The Chemical Engineering Journal. – 1995. – Vol. 58. – P. 101-108.
8. **Vanden Bussche K. M.** A steady-state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst / **K. M. Vanden Bussche, G. F. Froment** // Journal of Catalysis. – 1996. – Vol. 161. – P. 1-10.
9. Wu J. The stability of Cu/ZnO-based catalysts in methanol synthesis from CO₂-rich feed and from CO-rich feed / [**J. Wu, M. Saito, M. Takeuchi, T. Watanabe**] // Applied Catalysis A: General. – 2001. – Vol. 218. – P. 235-240.
10. **Klier K.** Catalytic synthesis of methanol from CO/H₂: IV. The effects of carbon dioxide / [**K. Klier, V. Chatikavanij, R. G. Herman, G. W. Simmons**] // Journal of Catalysis. – 1982. – Vol. 74. – № 2. – P. 343-360.
11. **Graaf G. H.** Kinetics of low-pressure methanol synthesis / **G. H. Graaf, E. J. Stamhuis, A. A. C. M. Beenackers** // Chemical Engineering Science. – 1988. – Vol. 43. – № 12. – P. 3185-3195.
12. Graaf G. H. Intra-particle diffusion limitations in low-pressure methanol synthesis / [**G. H. Graaf, H. Scholtens, E. J. Stamhuis, A. A. C. M. Beenackers**] // Chemical Engineering Science. – 1990. – Vol. 45. – № 4. – P. 773-783.
13. **Skrzypek J.** Analysis of the low-temperature methanol synthesis in a single commercial isothermal Cu-Zn-Al catalyst pellet using the dusty-gas model / **J. Skrzypek, M. Grzesik, R. Szopa** // Chemical Engineering Science. – 1985. – Vol. 40. – № 4. – P. 671-673.
14. Lommerts B. J. Mathematical modeling of internal mass transport limitations in methanol synthesis / **B. J. Lommerts, G. H. Graaf, A. A. C. M. Beenackers** // Chemical Engineering Science. – 2000. – Vol. 55. – P. 5589-5598.
15. **Graaf G. H.** Chemical equilibria in methanol synthesis / [**G. H. Graaf, P. J. J. M. Sijtsema, E. J. Stamhuis, G. E. H. Joosten**] // Chemical Engineering Science. – 1986. – Vol. 41. – № 11. – P. 2883-2890.
16. **Skrzypek J.** Methanol synthesis from CO₂ and H₂: dependence of equilibrium conversions and exit equilibrium concentrations of components on the main process variables / **J. Skrzypek, M. Lachowska, D. Serafin** // Chemical Engineering Science. – 1990. – Vol. 45. – № 1. – P. 89-96.
17. **Graaf G. H.** Kinetics of the three phase methanol synthesis / [**G. H. Graaf, J. G. M. Winkelman, E. J. Stamhuis, A. A. C. M. Beenackers**] // Chemical Engineering Science. – 1988. – Vol. 43. – № 8. – P. 2161-2168.
18. **Поркуян О.В.** Применение средств корреляционно-регрессионного анализа в изучении стадии синтеза производства метанола / **Поркуян О.В., Озорнин А.Ю.** // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля: науковий журнал №17 (188). Ч.1. -Луганськ, 2012.- с.118-123.
19. **Skrzypek J.** Kinetics of methanol synthesis over commercial copper/zinc oxide/alumina catalysts / **J. Skrzypek, M. Lachowska, H. Moroz** // Chemical Engineering Science. – 1991. – Vol. 46. – № 11. – P. 2809-2813.
20. **Стенцель Й.І.** Математичне моделювання технологічних об'єктів керування./ К.:ІСДО.-1993.-328с.

Рукопись поступила в редакцию 17.02.13