

COLLECTION OF RESEARCH PAPERS

of the 6th International Research and Practical Conference

**CHEMICAL TECHNOLOGY:
SCIENCE, ECONOMY AND PRODUCTION**

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

VI Міжнародної науково-практичної конференції

**ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ:
НАУКА, ЕКОНОМІКА ТА ВИРОБНИЦТВО**



МІНІСТЕРСТВО
ОСВІТИ І НАУКИ
УКРАЇНИ



Фармак



ISSN 2786-4898

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет
Шосткинський інститут Сумського державного університету
Центральний науково-дослідний інститут
озброєння та військової техніки збройних сил України
Публічне акціонерне товариство «Фармак»
Управління освіти Шосткинської міської ради
Виконавчий комітет Шосткинської міської ради

COLLECTION OF RESEARCH PAPERS

of the 6th International Research and Practical Conference

CHEMICAL TECHNOLOGY: SCIENCE, ECONOMY AND PRODUCTION



ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

VI Міжнародної науково-практичної конференції
**ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ:
НАУКА, ЕКОНОМІКА ТА ВИРОБНИЦТВО**

(м. Шостка, 23-25 листопада 2022 року)



Суми

Сумський Державний Університет

2022

УДК 66.01

Редакційна колегія:

Головний редактор Закусило Р.В., доцент кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук, к.т.н., доцент.

Заступник головного редактора Павленко О.В., ст. викладач кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук, к.т.н.

Відповідальний секретар Скуба Ю.Г. фахівець кафедри економіки та управління Шосткинського інституту Сумського державного університету

Члени редакційної колегії:

Лукашов В.К. – професор кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук, д.т.н., професор;

Тур О.М. – завідувач кафедри економіки та управління, к.е.н.;

Худолей Г.М. – завідувач кафедри системотехніки і інформаційних технологій, к.т.н.;

Бондар Н.Ю. – доцент кафедри економіки та управління, к.філ.н.;

Тимофіїв С.В. – ст. викладач кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук, к.х.н.

Збірник наукових праць VI Міжнародної науково-практичної конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво», м. Шостка, 23 - 25 листопада 2022 року. – Суми : Сумський державний університет, 2022. – 267 с.

ISSN 2786-4898.

Збірник містить наукові праці учасників VI Міжнародної науково-практичної конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво», що складаються з узагальнених матеріалів науково-дослідних робіт науковців різних галузей виробництв та наукових закладів України.

У збірнику висвітлюються актуальні питання спеціальної хімічної технології і виробництва боєприпасів, утилізації відходів виробництв різних галузей, енергозбереження, моделювання технологічних процесів, соціально-економічні аспекти виробництва та природокористування в умовах війни.

Збірник корисний робітникам хімічної промисловості, науковим співробітникам, аспірантам і студентам спеціальностей хіміко-технологічного та соціально-економічного профілів, фахівцям інформаційних технологій виробництва.

Наукові праці учасників конференції подаються в авторській редакції.

© Шосткинський інститут
Сумського державного університету, 2022
© Сумський державний університет, 2022

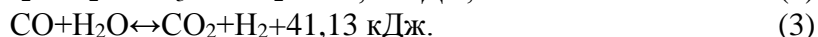
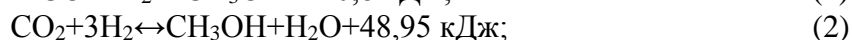
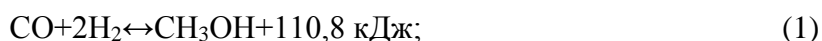
АЛГОРИТМ РОЗРАХУНКУ РІВНОВАГИ СИНТЕЗУ МЕТАНОЛУ ПІД СЕРЕДНІМ ТИСКОМ

С.А. Концевой, А.Л. Концевой, С.І. Линь

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут
ім. Ігоря Сікорського», Київ, Україна
kontsev@xtf.kpi.ua

Промисловий синтез метанолу з оксиду карбону (II) спочатку реалізовано на цинк-хромовому катализаторі під високим тиском до 30 МПа. Вивченню закономірностей цього процесу присвячено достатньо праць. На сучасному етапі виробництва метанолу працюють з сумішшю CO, CO₂ і H₂ на низькотемпературному катализаторі, що містить мідь, під тиском до 10 МПа.

Утворення метанолу перебігає по зворотнім екзотермічним реакціям:



Сучасний підхід до механізму синтезу метанолу передбачає утворення метанолу з суміші оксидів карбону і водню одночасним перебігом реакцій (2) та (3). З термодинамічної точки зору реакція (1) є залежною: (2)+(3)=(1). Отже, рівноважний склад визначається значеннями констант рівноваги реакцій (2) і (3) та рівноважними парціальними тисками P_i реагентів:

$$Kp_2 = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}; \quad (4)$$

$$Kp_3 = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (5)$$

Існує декілька рівнянь для розрахунку константи рівноваги Kp_3 і Kp_2 , за умови, що компоненти реакцій (2) і (3) є ідеальними газами, що можливо за низького тиску, зокрема:

$$\lg Kp_2 = 1581,7/T - 8,7639 \cdot \lg T + 0,0021105 \cdot T - 1,9303 \cdot 10^{-07} \cdot T^2 + 15,0921; \quad (6)$$

$$\lg Kp_3 = 2167/T - 0,5194 \cdot \lg T + 0,001037 \cdot T - 2,331 \cdot 10^{-07} \cdot T^2 - 1,2777. \quad (7)$$

У підручнику [1] наведена методика розрахунку рівноважного складу з використанням наступних змінних: x – кількість молей CO, які прореагували за реакцією (3) до стану її рівноваги; y – кількість молей CO₂, які прореагували за реакцією (2) до стану її рівноваги. Таким чином, система рівнянь (4) і (5) трансформується у систему з двома невідомими x і y та відомими початковими концентраціями реагентів, продуктів і тиску. Проведено розрахунок рівноважного складу продуктів реакції засобами MathCAD і встановлено, що результати не збігаються з літературними. Це пояснюється тим, що вирази для констант рівноваги отримані для атмосферного тиску. При цьому встановлено, що значення початкових наближень x і y суттєво впливають на результат: система двох нелінійних рівнянь видає декілька реальних результатів або взагалі не

вирішується з причини поганої збіжності. Підбір початкових наближень і вибір дійсного рішення перетворюється в достатньо складну задачу. Це і є суттєвим недоліком цього методу та спонукає на пошук дієвого і більш простого методу рівноважного розрахунку.

Запропоновано нами [2] змінити напрям розрахунку з метою заміни рівняння (4) на рівняння більш низького порядку. З термодинамічної точки зору реакцію (2) можна розглядати як залежну: (1)–(3)=(2). Отже, рівноважний стан можна визначити значеннями констант рівноваги реакцій (1) і (3):

$$Kp_1 = \frac{P_{CH_3OH}}{P_{CO} \cdot P_{H_2}^2}; \quad (8)$$

$$Kp_3 = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}. \quad (9)$$

Залежність константи рівноваги Kp_1 від температури T :

$$\lg Kp_1 = 3971/T - 7,492 \cdot \lg T + 0,00177 \cdot T - 3,11 \cdot 10^{-08} \cdot T^2 + 9,218. \quad (10)$$

Ступінь рівняння (8) знижується в порівнянні з рівнянням (4) і це обумовлює кращу збіжність при рішенні системи двох рівнянь (8) і (9).

Розрахунок будемо проводити на 100 моль початкової суміші. Позначимо:

a – кількість моль CO в початковій суміші; b – водню; c – CO₂;

d – інертів (CH₄+N₂+Ar); m – CH₃OH; n – H₂O;

x , y – кількість моль CO, яка прореагувала за реакціями (3) і (1) до стану її рівноваги;

P – абсолютний тиск рівноважної суміші, атм; T – температура, К.

При рівновазі реакцій (1) і (3) склад та парціальні тиски компонентів рівноважної суміші будуть виражені рівняннями, які наведені в табл. 1.

Таблиця 1 Рівняння розрахунків складу рівноважної суміші

Компонент	Газова суміш, моль		Концентрації та парціальні тиски у рівноважній суміші	
	початкова	рівноважна	$[i]^*$, частка	P_i^*
CO	a	$a-x-y$	$(a-x-y)/\sum p$	$(a-x-y) \cdot P/\sum p$
H ₂	b	$b+x-2y$	$(b+x-2y)/\sum p$	$(b+x-2y) \cdot P/\sum p$
CO ₂	c	$c+x$	$(c+x)/\sum p$	$(c+x) \cdot P/\sum p$
Інерти	d	d	$d/\sum p$	$d \cdot P/\sum p$
CH ₃ OH	m	$m+y$	$(m+y)/\sum p$	$(m+y) \cdot P/\sum p$
H ₂ O	n	$n-x$	$(n-x)/\sum p$	$(n-x) \cdot P/\sum p$
Усього	$\sum n=100$	$\sum p=100-2y$	1,0	P

Підставляючи рівноважні парціальні тиски учасників реакцій (1) і (3) в рівняння констант рівноваги (8) і (9), одержимо систему двох нелінійних (відносно невідомих x та y) рівнянь:

$$Kp_1 = \frac{(m+y) \cdot (100-2y)^2}{(a-x-y) \cdot (b+x-2y)^2 \cdot P^2}; \quad (11)$$

$$Kp_3 = \frac{(c+x) \cdot (b+x-2y)}{(a-x-y) \cdot (n-x)} \quad (12)$$

Константи рівноваги Kp_3 та Kp_1 визначаються за вищенаведеними формулами (7) і (10). Розв'язують систему рівнянь (11) і (12) і визначають значення x і y (моль). Значення x має бути від'ємним – це пояснює наявність води у метанолі-сирцю. Підставляючи x і y в стовпчики 3 та 4 табл. 1, визначають кількість компонентів (на 100 моль початкового газу) та склад рівноважної суміші, %.

Проведені розрахунки системи рівнянь (11) і (12) з використанням значень відповідних констант рівноваги за рівняннями (7) і (10) показали, що отримані результати погано співпадають з довідковими. Це пояснюється тим, що значення константи рівноваги Kp_1 отримано за атмосферного тиску. При цьому реакція парової конверсії CO перебігає без зміни об'єму і, отже, зміна тиску не впливає на зсув її рівноваги і значення константи рівноваги. В монографії [3] надано значення константи рівноваги реакції (1) за атмосферного та високих тисків при різних температурах. Це дозволяє ввести коефіцієнт C , апроксимований нами в температурному інтервалі 200–300 °C, що збільшує Kp_1 , для тиску 100 атм:

$$C=3.584-0.0073 \cdot t \quad (13)$$

Екстраполяцією цього рівняння на тиски менші, ніж 100 атм, отримано непогані розрахункові значення рівноважних концентрацій – строчка розрахунок в табл. 2. Так, відносно максимальне відхилення за метанолом (тиск 50 атм) складає 8,53 %.

Таблиця 2 Вплив тиску на склад рівноважної суміші при 260 °C. Вихідна суміш, моль: CO₂ $c=6$; CO $a=12$; H₂ $b=58$; інертів (CH₄+N₂) $d=24$; H₂O $n=0$; CH₃OH $m=0$

Тиск, атм	Значення	Рівноважна суміш, %					
	x/y	CO ₂	CO	H ₂	інерти	H ₂ O	CH ₃ OH
30, довідник		6.11	8.47	52.98	26.57	0.53	5.34
30, наш розрахунок	-0,48/4,85	6,113	8.45	52,958	26,578	0,531	5,37
50, довідник		6,27	6,38	50,24	28,02	0,73	8,36
50, наш розрахунок	-0,631/7,679	6,343	5,85	49,633	28,355	0,746	9,073
75, довідник		6,29	4,24	47,09	29,06	1,11	11,67
75, наш розрахунок	-0,857/9,723	6,384	3,89	46,797	29,794	1,064	12,07
100, довідник		6,11	2,93	44,66	30,72	1,57	14,01
100, наш розрахунок	-1,1/10,94	6,272	2,77	44,83	30,721	1,409	14,002

Для користувачів з метою полегшення реалізації власних досліджень наводимо алгоритм розрахунків рівноважного стану синтезу метанолу і роздруківку (див. нижче) реалізації розрахунку у MathCAD.

1. Ввести вихідні дані: $P=100$; $t=260$; $T=t+273=533$; $c=6.0$; $a=12.0$; $b=58.0$; $d=24$; $n=0$; $m=0$.

2. Розрахувати константи рівноваги Kp_1 і Kp_3 (спочатку десятинні логарифми за рівняннями (10) і (7), а вже потім константи).

3. Розрахувати коефіцієнт C за рівнянням (13).
4. Корегувати константу рівноваги $Kp_1 = Kp_1 \cdot C$.
5. Задати початкові наближення $x = -0,5$, $y = 7$. Можливе варіювання цими значеннями у разі відмови MathCad вирішувати систему, або видавати результат поза межами реального. Якщо система не вирішується, необхідно змінити початкові наближення.
6. Вирішити систему рівнянь (11), (12) відносно x , y за допомогою операторів Given і Find, між якими вводяться ці рівняння. Для спрощення вводу використовувати прості ідентифікатори: Kp_3 , Kp_1 .

Рівність у рівняннях записують за допомогою оператора « \Rightarrow » (одночасно Ctrl та $=$). Для обчислення значень x , y присвоїти вектору рішень функцію Find: $Z := \text{Find}(x, y)$. Присвоїти $x := Z_0$; $y := Z_1$ ($0, 1$ ввести як індекси!) для того, щоб уникнути подальший розрахунок з початковими наближеннями цих значень x і y , що задані у п. 5.

7. Розрахувати рівноважну кількість (моль) за формулами таблиці 1 – третій стовпчик: $a_1 = a - x - y$; $b_1 = b + x - 2y$; $c_1 = c + x$; $d_1 = d$; $m_1 = m + y$; $n_1 = n - x$; $S = a_1 + b_1 + c_1 + d_1 + m_1 + n_1$.

Розрахувати *рівноважний* склад газу (%) за формулами таблиці 1 – четвертий стовпчик з помноженням на 100: $A^* = a_1 \cdot 100/S$; $B^* = b_1 \cdot 100/S$; $C^* = c_1 \cdot 100/S$; $D^* = d_1 \cdot 100/S$; $M^* = m_1 \cdot 100/S$; $N^* = n_1 \cdot 100/S$.

На другому етапі дослідження виконано матеріальні і рівноважні розрахунки за наступними вихідними даними (табл. 3), що відповідають умовам промислової реалізації – синтезу метанолу: тиск в колоні синтезу $P = 50$ атм; температура на виході колони синтезу $T = 553$ К.

Таблиця 3 Вихідні дані (стовпчик 2) і результати розрахунку

Компонент	Концентрація метанолу на вході КС, %	Концентрація метанолу на виході КС, %	Рівноважна концентрація, %
CO ₂	22,17	22,4	24,148
H ₂	45,96	42,7	38,203
CO	21,28	20,7	18,465
Інерти	10,1	10,6	11,39
CH ₃ OH	0,41	2,7	6,849
H ₂ O	0,09	0,9	0,955

Порівняння рівноважного складу газу (стовпчик 4) з реальним на виході колони синтезу (стовпчик 3) показує ступінь досягнення рівноваги за метанолом $2,7/6,849 = 0,394$. Зауважимо, що автори [3] відмічають значення цього параметру в межах (0,275-0,44). Низьке значення ступеня досягнення рівноваги свідчить про наявність резерву виробництва метанолу і можливість збільшення практичного виходу метанолу, що визначається параметрами процесу і активністю каталізатору. Концентраційні параметри вихідного газу для синтезу метанолу, в свою чергу, визначаються умовами проведення паро-вуглекислотної конверсії природного газу та умовами синтезу метанолу, зокрема, величиною продувки системи. Вихід метанолу на існуючому виробництві можна підвищити збільшенням часу контакту (зменшенням об'ємної швидкості) та використанням більш активних каталізаторів.

$$\begin{aligned}
 p &= 100 & t &= 260 & T_{\text{max}} &= t + 273 = 533 & c_{\text{max}} &= 6.0 & a &= 12.0 & b &= 58 & d &= 24 \\
 n &= 0 & m_{\text{max}} &= 0 \\
 \lg K_{p1} &= \frac{3971}{T} - 7.492 \cdot \log(T) + 0.00177 \cdot T - 3.11 \cdot 10^{-08} \cdot T^2 + 9.218 \\
 \lg K_{p3} &= \frac{2167}{T} - 0.5194 \cdot \log(T) + 1.037 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2.331 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 1.2777 \\
 K_{p11} &= 10^{\lg K_{p1}} = 1.494 \times 10^{-3} & K_{p3} &= 10^{\lg K_{p3}} = 72.145 \\
 \text{coef} &= 3.584 - 0.0073 \cdot t = 1.686 & \text{Vrahovue vplyv tysku/ P=1 coef} &= 1 \\
 K_{p1} &= K_{p11} \cdot \text{coef} & \text{coef} &= 1.686 & K_{p1} &= 2.518 \times 10^{-3} \\
 x &= -0.3 & y &= 7 \\
 \text{Given} & \\
 K_{p1} &= \frac{[(m+y) \cdot (100-2 \cdot y)]^2}{(a-x-y) \cdot (b+x-2 \cdot y)^2 \cdot p^2} \\
 K_{p3} &= \frac{[(c+x) \cdot (b+x-2 \cdot y)]}{(a-x-y) \cdot (n-x)} \\
 Z &= \text{Find}(x,y) \\
 x_{\text{max}} &= Z_0 & y_{\text{max}} &= Z_1 & x &= -1.1 & y &= 10.939 \\
 a1 &= a - x - y = 2.162 & b1 &= b + x - 2 \cdot y = 35.022 & c1 &= c + x = 4.9 & d1 &= d = 24 \\
 m1 &= m + y = 10.939 & n1 &= n - x = 1.1 & s_{\text{max}} &= 100 - 2 \cdot y = 78.122 \\
 A1 &= a1 \cdot \frac{100}{S} = 2.767 & B1 &= b1 \cdot \frac{100}{S} = 44.83 & C1 &= c1 \cdot \frac{100}{S} = 6.272 \\
 D1 &= d1 \cdot \frac{100}{S} = 30.721 & M1 &= m1 \cdot \frac{100}{S} = 14.002 & N1 &= n1 \cdot \frac{100}{S} = 1.409
 \end{aligned}$$

Відносне відхилення довідкових і розрахункових даних по метанолу в межах 0,06–8,53 % свідчить про цілковиту можливість використання запропонованого методу і алгоритму розрахунків рівноваги синтезу метанолу під середнім тиском до 9,8 МПа. Низьке значення ступеня досягнення рівноваги в промисловій колоні вказує на наявність резерву виробництва метанолу і можливість збільшення практичного виходу метанолу, що визначається параметрами процесу і активністю каталізатору. Запропонований алгоритм враховує багатоваріантність вихідних даних, а саме можливість варіювання складом вихідної суміші, значеннями тиску і температури.

Список літературних джерел

1. Технологія зв'язаного азоту. Підручник /Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, О. Я. ЛОБОЙКО, Г.І. ГРИНЬ та ін. – Харків: НТУ «ХП», 2007. – 536 с.
2. Kontsevov S., Kontsevov A., Lyn S. Development of a method and algorithm for calculating the equilibrium of methanol synthesis under medium pressure. Technology Audit and Production Reserves, 4 (3 (66)), 24–28. 2022
3. Караваев М. М. Технология синтетического метанола: научное издание / М. М. Караваев, В. Е. Леонов, И. Г. Попов, Е. Т. Шепелев. – М.: Химия, 1984. – 240 с.