

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Боровкова Екатерина Александровна

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С  
ГАЗОФАЗНЫМИ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ  
В ПРОИЗВОДСТВАХ СИНТЕЗ-ГАЗА И АРОМАТИЧЕСКИХ  
УГЛЕВОДОРОДОВ**

Специальности: 05.17.04 – технология органических веществ,  
05.13.18 – математическое моделирование, численные методы и комплексы  
программ.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

д.т.н., профессор Гартман Т.Н.

Научный консультант:

д.х.н., профессор Сапунов В.Н.

Москва 2016 г.

## Оглавление

Введение.....	4
1. Анализ современного состояния научных исследований в области разработки технологий газофазных гетерогенно-каталитических процессов с применением пакетов прикладных программ .....	11
1.1. Обзор методов компьютерного моделирования химических реакторов и процессов ректификации .....	11
1.2. Обзор работ по определению кинетических констант.....	17
1.3. Обзор технологий получения ароматических углеводородов .....	20
1.4. Обзор технологий получения синтез-газа .....	26
1.5. Обзор пакетов моделирующих программ. ....	33
1.6. Обзор систем компьютерной математики .....	39
2. Разработка стратегии моделирования газофазных гетерогенно-каталитических реакторных процессов с применением пакетов прикладных программ .....	41
2.1. Ароматизация легких алканов из пропан-бутановой смеси.....	42
2.1.1. Математическое моделирование процесса ароматизации и нахождение кинетических констант .....	42
2.1.2. Определение кинетических констант .....	46
2.1.3. Кинетическое моделирование процесса ароматизации лёгких алканов .....	47
2.1.4. Анализ влияния макрокинетических факторов на результаты процесса с использованием разработанной модели .....	51
2.1.4.1. Расчет опытного реактора ароматизации легких алканов .....	53
2.1.4.2. Математическая модель опытного реактора ароматизации лёгких алканов	53
2.1.4.3. Реализация математической модели реактора ароматизации лёгких алканов и анализ влияния макрокинетических факторов на результаты процесса	56
2.2. Получение синтез газа из природного газа методом кислородной конверсии.	61
2.2.1. Математическая модель процесса получения синтез-газа .....	61

2.2.2. Реализация математической модели процесса получения синтез-газа.....	67
2.2.3. Определение кинетических констант .....	71
2.2.4. Кинетическое моделирование процесса получения синтез-газа при найденных кинетических константах .....	72
2.2.5. Анализ влияния макрокинетических факторов на результаты процесса с использованием разработанной модели .....	77
2.2.6. Расчёт опытного реактора получения синтез-газа .....	81
2.2.6.1. Математическое описание процесса получения синтез-газа в автотермическом реакторе с тонким слоем катализатора .....	81
2.2.6.2. Реализация компьютерной модели автотермического реактора с тонким слоем катализатора.....	86
2.2.6.3. Анализ влияния макрокинетических факторов для опытного реактора получения синтез-газа с использованием разработанной математической модели	92
2.3. Процедура совместного использования системы компьютерной математики и пакета моделирующих программ .....	93
3. Моделирование технологической схемы ароматизации легких алканов	95
3.1. Моделирование реакторного узла технологической схемы ароматизации лёгких алканов.....	95
3.2. Моделирование узла сепарации технологической схемы ароматизации лёгких алканов .....	103
3.3. Моделирование узла разделения технологической схемы ароматизации лёгких алканов .....	109
4. Моделирование технологической схемы получения синтез-газа методом кислородной конверсии с применением ПМП .....	124
Заключение .....	135
Список литературы .....	136
Приложение 1 .....	146
Приложение 2 .....	147

## Введение

Обеспечение высоких показателей ресурсосбережения на химических производствах имеет важнейшее значение в химической технологии. Крупнотоннажные производства нефтехимического комплекса, использующие в качестве сырья и топливно-энергетических ресурсов большие объемы нефти и природного газа, а также попутного нефтяного газа представляют собой сложные непрерывные энерго- и ресурсоемкие химико-технологические системы. Для подготовки исходных данных для проектирования указанных производств требуется применение специальных подходов, а также процедур и алгоритмов компьютерного моделирования химических реакторов с гетерогенно-каталитическими реакциями в газовой фазе. Наиболее быстрое и эффективное решение перечисленных задач может быть получено при выполнении следующих условий: корректная инженерно-технологическая постановка исходной задачи анализа всех процессов химического производства; разработка специальных подходов, процедур и алгоритмов компьютерного моделирования химических реакторов и химико-технологических систем для компьютерного анализа различных вариантов технологического и конструкционного оформления химико-технологических процессов и систем.

В настоящее время для решения указанных задач компьютерного моделирования химических реакторов и сложных химико-технологических систем широко используются пакеты моделирующих программ (ПМП) Aspen, Hysys, PRO-II и CHEMCAD, которые позволяют быстро и надежно создавать компьютерные модели, как отдельных процессов, так и сложных химических производств в целом. С помощью этих пакетов программ решаются задачи анализа и оптимизации действующих производств, а также задачи синтеза энерго- и ресурсосберегающих технологических схем новых проектируемых производств.

Однако применение вышеперечисленных пакетов программ не позволяет решать задачи нахождения кинетических констант гетерогенно-каталитических

реакций в газовой фазе, а также моделировать некоторые типы химических реакторов с гетерогенно-каталитическими реакциями в газовой фазе. Для решения таких задач необходимо использовать системы компьютерной математики (СКМ), а также разрабатывать процедуры интеграции модулей из СКМ в ПМП для расчета реакторных процессов.

Задача разработки специальных подходов, а также процедур и алгоритмов компьютерного моделирования химических реакторов с гетерогенно-каталитическими реакциями в газовой фазе для последующего включения данных моделей в модели химико-технологических систем с совместным применением СКМ и ПМП относится к классу наиболее трудоемких задач, так как при решении этих задач необходимо, прежде всего, осуществлять приобретение и переработку знаний о функционировании каждого химико-технологического процесса и производства в целом.

Важными подсистемами непрерывных химических производств являются системы химических реакторов, для компьютерного моделирования которых требуются разнообразные специальные процедуры, при использовании которых возникает необходимость интеграции модулей СКМ в ПМП.

Однако научно-обоснованный подход, а также процедуры и алгоритмы разработки компьютерных моделей процессов с газофазными гетерогенно-каталитическими реакциями для последующего включения данных моделей в модели химических производств в настоящее время не разработаны. Также отсутствуют алгоритмы моделирования автотермических процессов на тонком слое катализатора для произвольных кинетических схем процессов, а также процедура расчета высокотемпературных трубчатых реакторов.

В связи с этим задача разработки и использования совместных подходов применения СКМ и ПМП является актуальной научной задачей, решение которой имеет важное значение в химической технологии органических веществ для

повышения энерго- и ресурсоэффективности действующих производств и проектирования новых технологических схем.

**Цель работы** заключается в разработке процедуры интеграции модулей из СКМ в ПМП для компьютерного моделирования технологических схем с газофазными гетерогенно-каталитическими реакторными процессами, а также процедур и алгоритмов моделирования процессов в газофазных гетерогенно-каталитических реакторах. При этом были решены следующие задачи: разработана модель газофазного гетерогенно-каталитического реактора с последовательно-параллельными реакциями на примере получения синтез-газа из природного газа; разработан алгоритм нахождения кинетических констант газофазных гетерогенно-каталитических реакций со сложной (на примере процесса ароматизации легких алканов из пропан-бутановой смеси) и простой (на примере получения синтез-газа из природного газа) кинетической схемой; разработаны алгоритмы расчёта «дискс»-реактора и высокотемпературного трубчатого реактора с учётом тепловых балансов с применением СКМ MatLAB и процедуры их интеграции в ПМП ChemCAD; разработаны и реализованы модели технологических схем ректификации для разделения продуктов газофазных гетерогенно-каталитических реакций.

### **Научная новизна.**

1. Разработаны и реализованы подходы к совместному применению СКМ MatLAB и ПМП ChemCAD для решения задач математического моделирования газофазных гетерогенно-каталитических реакторных процессов, позволяющие разрабатывать эффективные технологии химических производств органического синтеза.

2. Реализована эффективная процедура нахождения кинетических констант, применение которой возможно для произвольной кинетической схемы последовательно-параллельных и одновременно протекающих газофазных

гетерогенно-каталитических реакций в непрерывных проточных лабораторных (или опытных) реакторах.

3. Разработан алгоритм расчета автотермического «диск»-реактора, позволяющий рассчитывать автотермические процессы на тонком слое катализатора в газовой фазе.

4. Разработана процедура расчета гетерогенно-каталитических процессов с большим числом определяемых параметров в трубчатом реакторе, которая позволяет рассчитывать высокотемпературные процессы органического синтеза.

### **Научная значимость.**

Разработанные процедуры и алгоритмы вносят вклад в развитие методов математического моделирования и могут быть применены для построения компьютерных моделей сложных непрерывных энерго- и ресурсоемких химико-технологических систем, а также для нахождения кинетических констант различных типов химических реакций и расчета автотермических процессов и высокотемпературных процессов в трубчатых реакторах.

### **Практическая значимость.**

1. Определены кинетические константы процесса получения синтез-газа на катализаторе  $\text{NdCaCoO}_4$ .

2. Определены кинетические константы процесса ароматизации легких алканов на катализаторе РГУНГ-А.

3. Проведен расчет опытного и промышленного «диск»-реактора получения синтез-газа и представлены результаты.

4. Проведен расчет опытного реактора ароматизации легких алканов и представлены результаты.

5. Разработана компьютерная модель принципиальной технологической схемы получения синтез-газа из природного газа для проведения расчетных исследований технологического процесса.

6. Разработана компьютерная модель принципиальной технологической схемы ароматизации легких алканов из пропан-бутановой смеси и путем расчетных исследований определены условия разделения продукта в четырех колонной ректификационной установке.

**Методология и методы исследования.** Методы математического моделирования ХТП и ХТС, методы системного анализа, а также вычислительный эксперимент с применением пакета моделирующих программ ChemCAD и системы компьютерной математики MatLAB.

**Положения, выносимые на защиту.**

1. Разработка алгоритма параметрической идентификации газофазных гетерогенно-каталитических реакций с квазигомогенным описанием кинетических зависимостей, дающий удовлетворительный результат при решении задачи нахождения коэффициентов кинетических уравнений.

2. Разработка эффективного алгоритма нахождения кинетические констант газофазных гетерогенно-каталитических реакций, как с простой, так и со сложной кинетической схемой.

3. Разработка алгоритмов расчета трубчатого реактора ароматизации легких алканов, а также «диск»-реактора для получения синтез-газа.

4. Разработка модели принципиальной технологической схемы ароматизации легких алканов из пропан-бутановой смеси. Разработка математических моделей непрерывного реакторного процесса ароматизации технического пропана и технического бутана, сепараторного узла и узла ректификации.

5. Разработка модели принципиальной технологической схемы получения синтез-газа из метана методом кислородной конверсии. Проведение исследований технологической схемы на ее модели и установление оптимальных параметров проведения процесса.

**Обоснованность** научных результатов диссертационной работы базируется на использовании известных научных положений, методов системного анализа

процессов химической технологии и математического моделирования, на корректном применении методов математического моделирования ХТП и ХТС и методов вычислительной математики.

**Достоверность** полученных результатов подтверждается проверкой адекватности разработанных моделей ХТП, практической применимостью разработанных процедур и алгоритмов для решения разнообразных задач компьютерного моделирования ХТП и ХТС, а также соответствием полученных результатов вычислительных экспериментов экспериментальным данным.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались на IX Международном конгрессе молодых учёных по химии и химической технологии «МКХТ-2013» (Москва), X Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2014» (Москва), V-ой международной конференции Российского химического общества им. Д. И. Менделеева (Москва), XI всероссийской научно-технической конференции «Информационные системы и модели в научных исследованиях, промышленности, образовании и экологии» (Тула), 21-м международном Конгрессе химических технологий CHISA (Чехия, Прага), XXI международной конференции по вопросам химических реакторов "Chemreactor-21" (Нидерланды), VII-ой международной конференции Российского химического общества им. Д. И. Менделеева (Москва) , XI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2015» (Москва).

**Публикации.** Результаты диссертационной работы отражены в 14 публикациях, в том числе 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК для опубликования результатов диссертации.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка использованных литературных источников и приложений. Работа изложена на 142 страницах, включает 47 рисунков и 34

таблицы. Список использованной отечественной и зарубежной литературы  
содержит 52 наименования.

# **1. Анализ современного состояния научных исследований в области разработки технологий газофазных гетерогенно-каталитических процессов с применением пакетов прикладных программ**

## **1.1. Обзор методов компьютерного моделирования химических реакторов и процессов ректификации**

Гетерогенно-каталитические процессы протекают в жидкой, газовой или паровой фазе при участии твердого катализатора.

В случае газофазной гетерогенно-каталитической реакции исходные реагенты и продукты реакции – газы. Их участие в реакции возможно, если каждая молекула реагента последовательно пройдет следующие стадии: диффузионный перенос из газовой среды к поверхности катализатора; адсорбцию на поверхности; химическое превращение в адсорбированном слое; десорбцию продуктов реакции; диффузионный перенос продуктов от поверхности катализатора в газовую среду.

Наличие нескольких стадий в процессе обуславливает значительно большую сложность математического описания гетерогенно-каталитических реакций по сравнению с гомогенными и гомогенно-каталитическими, поскольку их скорость определяется только действующими массами реагентов и константой скорости.

На скорость гетерогенно-каталитической реакции большое влияние оказывает площадь активной поверхности твердого катализатора. Для её увеличения катализаторы обычно выполняют в виде зерен с сильно развитой пористостью. При этом кажущаяся поверхность зерен ничтожна в сравнении с поверхностью внутренних каналов и пор в зерне. Длина и диаметр внутренних ходов должны быть такими, чтобы не тормозить сильно диффузионно-транспортные стадии процесса (внутренняя диффузия). С другой стороны, внешняя гидродинамическая обстановка снаружи зерна катализатора должна

быть такой, чтобы не затруднять транспорт веществ к катализатору и от него (внешняя диффузия).

Наиболее выгодным является режим, при котором лимитирующей стадией, определяющей скорость гетерогенно-каталитической реакции, является собственно превращение. В таком случае говорят, что процесс идет в кинетической области (в противоположность внутренидиффузионной и внешнедиффузионной области). Однако практически не всегда удается устранить диффузионное торможение.

Моделирование реакторов с гетерогенно-каталитическими реакциями более трудоемкий и сложный процесс, чем моделирование реакторов с гомогенными реакциями, поскольку кинетические уравнения в этом случае сильно нелинейны (относительно кинетических констант) и требуют большого числа нелинейных решающих элементов [1-5].

Существует несколько вариантов моделирования химических реакторов.

1) При моделировании реакторов периодического действия обычно задаются производительность аппарата и качеством продукции.

Уравнения материального и теплового балансов для такого реактора записываются в виде системы дифференциальных уравнений.

2) При моделировании реакторов непрерывного действия задаются производительностью аппарата и степенью превращения исходного компонента для определения времени пребывания смеси.

Для стационарного режима уравнение материального баланса проточного реактора имеет вид:

$$v(C_{t,вх} - C_{t,вых}) = Vr_t$$

Для нестационарного режима уравнение материального баланса записывается в дифференциальной форме относительно скорости изменения концентрации на выходе:

$$V \frac{dC_{t,\text{ВХ}}}{dt} = v(C_{t,\text{ВХ}} - C_{t,\text{ВЫХ}}) + Vr_t$$

Уравнение теплового баланса (без учета тепловой емкости аппарата и его теплообмена с окружающей средой):

$$c_p \frac{dT_{\text{ВЫХ}}}{dt} = c_{p,1} v T_{\text{ВХ}} - c_p v T_{\text{ВЫХ}} \pm \Delta H V r_t,$$

где  $\pm \Delta H$  – тепловой эффект реакции;  $r_t$  – скорость реакции;  $V$  – объем реакционной смеси.

3) При моделировании трубчатых реакторов применяют три основных подхода, для каждого из которых характерна специфическая модель.

Модель идеального вытеснения использует представление о равномерном по сечению аппарата движении материального потока. При этом подразумевается, что отсутствуют радиальные градиенты, как концентраций, так и температуры. Любой элементарный объем движущегося потока рассматривается изолированно от других, поскольку диффузионное перемешивание при идеальном вытеснении отсутствует.

Диффузионная модель, в противоположность модели идеального вытеснения, учитывает перемешивание в потоке.

Ячеечная модель является производной от двух предыдущих и представляет собой конечно-разностную аппроксимацию соответствующих уравнений. При моделировании динамики целесообразно выбирать именно эту модель.

Математическое описание трубчатого аппарата с учетом продольного перемешивания в форме диффузионной модели имеет вид:

$$D \frac{d^2 C}{dl^2} - \frac{v}{S} \cdot \frac{dC}{dt} + W = 0$$

где  $D$  – диаметр трубки;  $C$  – концентрация занятых активных центров;  $l$  – длина трубки;  $v$  – объемный расход потока;  $S$  – сечение потока;  $t$  – время;  $W$  – скорость реакции.

При использовании модели идеального вытеснения диффузионные потоки стоит принять равными нулю. Тогда получаем математическое описание следующего вида:

$$-\frac{v}{S} \cdot \frac{dC}{dt} + W = 0$$

Математическое моделирование объектов химической технологии представляет собой важнейший этап при изучении основных процессов, при проектировании и автоматизации производства. Цель таких исследований – получение статических и динамических характеристик объекта, используемых для выбора параметров аппаратов и технологических режимов.

Процессы ректификации являются одними из самых энергоемких процессов химической технологии, и их эффективность часто определяет экономику производства в целом. В ряде случаев на разделение методом ректификации смесей органических продуктов затрачивается до 70% всей энергии, необходимой для их производства. Такие особенности производственных процессов как непрерывность и многотоннажность приводят к тому, что даже относительно невысокие снижение энергозатрат, повышение качества товарных фракций обеспечивают значительный экономический эффект для технологии в целом [6-7].

Поэтому синтез оптимальных технологических схем ректификационного разделения является одной из важных проблем в химической технологии. Сложность выбора оптимального технологического решения связана, с одной стороны, с высокой вариантностью схем разделения, а с другой, зависимостью структуры оптимальной схемы от исходного состава питания.

Любую технологическую схему разделения можно представить как набор операторов разделения (ректификационных, экстракционных, абсорбционных и других колонн), определенным образом связанных друг с другом. Задача синтеза оптимальной технологической схемы разделения в самом общем виде заключается в следующем: при известных составе и состоянии сырья, получаемого в результате химических реакций (т. е. в реакционной подсистеме), и заданных компонентах или фракциях, которые должны быть выделены, и их качестве необходимо выбрать: методы, которые могут быть применены на каждом этапе разделения, оптимальный набор разделительных операторов, оптимальную схему потоковых взаимосвязей между операторами и оптимальные параметры работы каждого оператора (оптимальные не по отдельным операторам, а для всей схемы разделения).

При разработке и проектировании можно поставить несколько задач: достигнуть минимальных энергетических затрат; достигнуть минимальных капитальных затрат; получить продукты необходимой степени чистоты; достигнуть максимального выхода целевых продуктов; выбрать наиболее устойчивые режимы работы аппаратов; достигнуть минимального сброса химических продуктов в окружающую среду. Решение всех этих задач одновременно, как правило, невыполнимо, так как наблюдаются конкурентные ситуации.

Задача создания оптимальных схем разделения продуктов основного органического и нефтехимического синтеза является наиболее сложной. Сложность этой задачи определяется, прежде всего, поливариантностью выбора структуры технологической схемы. Если рассматривать только ректификационное разделение на чистые компоненты гомогенных зеотропных смесей, то число вариантов технологических схем может быть выражено следующим соотношением, предложенным С. В. Львовым [8-9]:

$$Z = [2(n-1)]! / [n!(n-1)!], \text{ где } n\text{-число разделяемых компонентов.}$$

Так, для разделения смеси, состоящей из 7 компонентов, возможно 132 различных варианта схемы ректификации, а для смеси из 10 компонентов - 4862. Сложность заключается в том, что ни один из вариантов не может быть отброшен без тщательного исследования, так как любой из них может оказаться оптимальным в данной области переменных (состав исходной смеси, набор относительных летучестей компонентов, давления).

Если же учесть число возможных типовых процессов разделения ( $S$ ), то число вариантов технологических схем разделения значительно увеличится и может быть определено по следующей формуле:

$$Z = [2(n-1)! / n!(n-1)!] S^{n-1}$$

Поливариантность организации технологического процесса ректификации приводит к необходимости выбора такой целевой функции, с помощью которой можно было бы из допустимого множества вариантов однозначно оценивать конкретный вариант технологической схемы. К целевой функции предъявляются следующие требования: она должна быть численной и однозначной, а также универсальной, учитывающей адекватно как все затраты (стоимость) производства, так и все доходы (прибыль) при функционировании производства. Если целевая функция выбрана правильно, то ее максимальное или минимальное значение будет критерием оптимальности предложенного варианта технологии. В общем случае критерий оптимальности является функцией входных, выходных параметров и управляющих воздействий:

$$\Phi = \Phi(X_1, X_2, \dots, X_n, Y_1, Y_2, \dots, Y_n, U_1, U_2, \dots, U_n). \quad (1.3.1.)$$

В качестве критериев оптимальности могут быть использованы различные экономические (себестоимость продукции, приведенные затраты, средняя прибыль и т.п.) и технологические (качество продуктов, разделительный потенциал и т. п.) критерии. Тот или иной критерий выбирается в зависимости от конкретной постановки задачи. Как правило, в качестве критерия оптимальности

выбираются минимальные суммарные приведенные затраты на разделение для всей схемы в целом. Точный расчет приведенных затрат весьма трудоемок и требует расчета всего оборудования, входящего в технологическую схему разделения. Поэтому для предварительных оценок часто используют другие критерии, пропорциональные такого рода экономическим зависимостям, например, энергозатраты на разделение, так как они составляют большую часть от общих затрат (от 50 до 80 %). Для процесса ректификации энергозатраты определяются суммарной тепловой нагрузкой [10-16].

Общий алгоритм выбора оптимальных технологических схем разделения основан на определении всего множества возможных схем разделения и последующей дискриминации их на основе выбранного критерия оптимальности.

## **1.2. Обзор работ по определению кинетических констант**

Одной из целей кинетического исследования является выбор формы кинетических уравнений и нахождение кинетических констант. Обработка экспериментальных данных для нахождения кинетических уравнений предусматривает:

- 1) постулирование возможного механизма;
- 2) составление уравнений скорости, соответствующих этому механизму;
- 3) оценку констант уравнений;
- 4) выбор уравнений, которые дают значения, наиболее близкие к экспериментальным данным.

Если гетерогенно-каталитическая реакция является многокомпонентной, то вид кинетической функции может оказаться настолько громоздким, что нахождение кинетических констант становится затруднительным или нецелесообразным [17-20].

Существуют несколько способов определения кинетических констант. Первый способ заключается в принятии допущения о линейной зависимости между скоростью реакции и кинетическими константами. В этом случае значения констант находятся методом наименьших квадратов. Если какая-либо константа окажется отрицательной, то необходимо пересмотреть механизм реакции. Следующий способ заключается в анализе зависимости скорости реакции от значений давления исходного компонента. Последний способ представляет собой исследование начальных скоростей реакций. Начальные или равновесные (для обратимых реакций) состояния изучаемой системы определяются достаточно точно. Поэтому начальные скорости реакций можно применять для предварительной оценки возможного механизма и кинетики данных реакций. Ориентируясь на характер зависимости начальных скоростей от давления и состава исходной смеси реагентов, далее уточняют кинетику изучаемой реакции.

В связи с широкими возможностями проведения экспериментальных исследований на современном лабораторном оборудовании в настоящее время является актуальной задача нахождения кинетических констант уравнений химических реакций, особенно для гетерогенных и гетерогенно-каталитических реакций в газовой фазе. Традиционные методики решения этой задачи изложены в работах [21-29]. В работе [24] найдены три набора кинетических констант и энергий активации для каждой стадии реакции синтеза N-(адамантил) ацетамида решением многопараметрической обратной задачи, а также построена кинетическая модель, адекватно описывающая натурные химические эксперименты. В работе [25] проводится анализ предметной области с последующим концептуальным моделированием, рассматриваются этапы проектирования базы данных кинетических исследований химических реакций. Используется опыт построения кинетических моделей. В работе [26] экспериментально показано, что в водном растворе 2-пропанола реакции гидрогенизации 4-нитроанилина и азоксибензола на скелетном никелевом

катализаторе протекают селективно до соответствующих аминов, без накопления побочных продуктов в объемной фазе. Также показано, что возможно целенаправленное изменение скоростей реакций гидрогенизации данных соединений посредством введения в водный раствор 2-пропанола добавок уксусной кислоты или гидроксида натрия.

Однако указанные методики применимы только для определения кинетических констант жидкофазных реакций с использованием модели идеального смешения, в то время как для определения кинетических констант газофазных (или парофазных) гетерогенно-каталитических реакций необходима другая методика, где для описания движения потока используется модель идеального вытеснения.

При решении задач параметрической идентификации газофазных гетерогенно-каталитических реакций с использованием модели идеального вытеснения возникают следующие проблемы:

- 1) Выбор критерия идентификации (рассогласования экспериментальных и расчетных значений параметров);
- 2) Выбор алгоритма и параметров решения системы дифференциальных уравнений с учетом необходимости применения в некоторых случаях специальных алгоритмов для решения жестких систем дифференциальных уравнений;
- 3) Выбор методов нелинейного программирования для поиска минимума критерия идентификации.

Поставленные задачи требуют проведения исследования и реализации адекватного алгоритма моделирования процессов протекания газофазных гетерогенно-каталитических реакций в реакторах идеального вытеснения [30-34].

### 1.3. Обзор технологий получения ароматических углеводородов

По своей ценности в качестве исходных веществ для органического синтеза ароматические углеводороды занимают второе место после олефинов. Среди веществ, получаемых из ископаемого сырья, наибольшее значение имеют бензол и ксилолы. Меньше используют нафталин, толуол, псевдокумол и дурол, из которых последние два частично получают и синтетическим путем.

Главным источником получения ароматических углеводородов являются процессы ароматизации ископаемого сырья, а именно пиролиз и риформинг нефтепродуктов и коксование каменного угля.

В настоящее время риформинг применяют в промышленности для двух главных целей: для повышения октанового числа моторных топлив и для получения индивидуальных ароматических углеводородов. В первом случае сырьем служит лигроиновая фракция или тяжелые прямогонные бензины, октановое число которых в результате риформинга увеличивается с 35-40 до 80-90 пунктов. Во втором случае риформингу подвергают более узкие фракции нефти, содержащей парафины и нафтены с тем же числом атомов углерода, что и целевой ароматиче

ский углеводород. При получении бензола, толуола и ксилолов берут фракции, выкипающие в следующих пределах: для бензола от 60 до 85 °С, для толуола от 85 до 105-110 °С, для ксилолов от 110 до 130-135 °С. При этом для образования бензола необходим более жесткий режим риформинга, чем для образования его гомологов.

Благодаря давлению водорода катализатор риформинга может работать длительное время без значительного закоксовывания и дезактивирования. При давлении 3,5-5,0МПа, когда отложение кокса практически исключается, регенерацию катализатора вообще не проводят (безрегенерационный процесс), а после 1-2 лет службы из отработанного катализатора извлекают платину,



4-реакторы риформинга; П-1, -2, -3 -трубчатые печи; РК-1, -2 - ректификационные колонны; А - адсорбер; СО - секция очистки газов; Е-1, -3 - сепараторы высокого давления; Е-2, -4 - сепарационные емкости колонн; Т - теплообменники; Х -холодильники; Н - насосы; К-1, -2 - компрессоры; потоки: 1- бензин 85-180 °С; II- ВСГ; III- гидроочищенный катализат; IV, XI- углеводородные газы; V - отдув ВСГ; VI - гидроочищенный бензин на риформинг; VII - риформированный катализат; VIII - жидкая фаза; IX - ВСГ на очистку; X -нестабильный катализат риформинга; XII - сжиженный газ; XIII - стабильный высокооктановый бензин; XIV - товарный ВСГ.

Фирмами «British Petroleum» и «UOP» был разработан процесс Cyclar, предназначенный для получения бензола, толуола и ксилолов путем ароматизации пропана и бутанов.

Установка (рис.1.2) состоит из реакторной секции, блока непрерывной регенерации катализатора и секции выделения продуктов. Реакторы с радиальным вводом сырья 1 образуют стояк, что облегчает движение катализатора в блок непрерывной регенерации 2. Сырье нагревается в подогревателе и промежуточных теплообменниках 3, что обеспечивает оптимальную конверсию и селективность в эндотермической реакции. Реакционную смесь разделяют на жидкую и газовую фазы в сепараторе 4; жидкий продукт попадает в отпарную колонну 5, в которой отгоняют легкокипящие насыщенные углеводороды от аренов. Газовую фазу из сепаратора 4 компримируют (7 - дожимной компрессор) и направляют в блок разделения газов 6, в котором получают 95 % - й водород, топливный газ, состоящий из легких углеводородов, и поток сжиженных непревращенных углеводородов, возвращаемых в процесс.

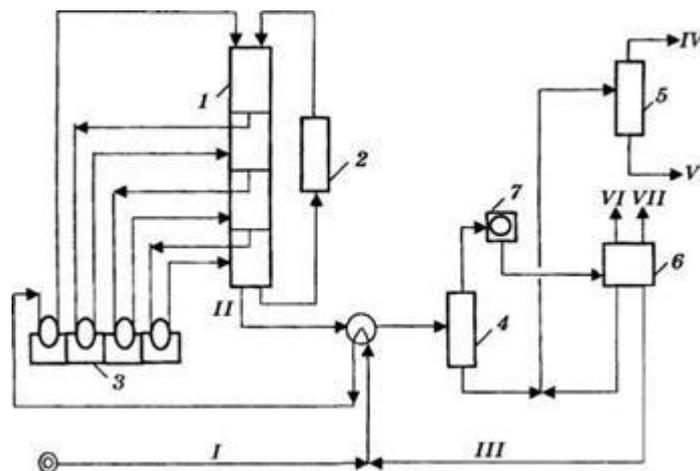


Рисунок 1.2. Принципиальная технологическая схема производства бензола, толуола и ксилолов путем ароматизации пропана и бутанов. 1 – реактор; 2 – блок регенерации; 3 – теплообменники; 4 – сепаратор; 5 – отпарная колонна; 6 – блок разделения газов; 7 – дожимной компрессор. I - свежее сырье; II - продукты из реактора; III - циркулирующее сырье в реактор; IV - газ из отпарной колонны; V - арены; VI - H<sub>2</sub>; VII - балансовый топливный газ

Суммарный выход аренов - от 61 % (мас.) для пропана до 66 % (мас.) для смеси бутанов, выход водорода составляет около 7 % (мас.) на сырье. Типичный состав получаемых аренов, % (мас.): бензол - 27, толуол - 43, арены C<sub>8</sub> - 22, арены C<sub>9</sub> - 8.

Недостатком этого процесса являются высокие требования к чистоте сырья - ограничение по концентрации углеводородов тяжелее бутана (C<sub>5+</sub>). Требование к чистоте сырья основано на том, что углеводороды (C<sub>5+</sub>) реформируются при температуре значительно более низкой, чем углеводороды C<sub>3</sub> - C<sub>4</sub>, а при температуре риформинга углеводородов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> (500 - 590°C) идет глубокий крекинг (C<sub>5+</sub>) с высоким коксообразованием.

В Российской Федерации на НПО «Леннефтехим» разработан процесс АЛИФАР, предназначенный для получения концентрата ароматических углеводородов из сжиженного газа. Процесс реализуется по технологии с движущимся слоем катализатора и является практически полным аналогом процесса Cyclar, с той лишь разницей, что ориентирован на отечественный

катализатор. Условия проведения процесса и состав получаемых продуктов аналогичны таковым, как и в процессе Cyclar. Степень конверсии исходного сырья в этом процессе составляет ~ 90%, выход ароматических углеводородов более 50%. Недостатком такой технологии является сложность технологического оформления процесса с движущимся слоем катализатора и высокая стоимость.

Принципиальная схема процесса АЛИФАР представлена на рис.1.3. В состав технологической схемы включены следующие блоки:

- реакционный узел с непрерывной регенерацией катализатора;
- выделение неконвертированных пропана и бутана и концентрирование водорода с помощью процесса криоплюс;
- стабилизация жидких продуктов реакции;
- фракционирование ароматических углеводородов.

Сырье – смесь пропана и бутана – смешивается с рециркулятом непрореагировавшего сырья и поступает в реакторный блок, состоящий из каскада последовательно работающих реакторов с промежуточным подогревом. Выходящий из последнего реактора катализат разделяется в сепараторе на газовый и жидкий потоки. Газовый поток поступает на прием компрессора, а затем - на выделение неконвертированных пропана и бутана.

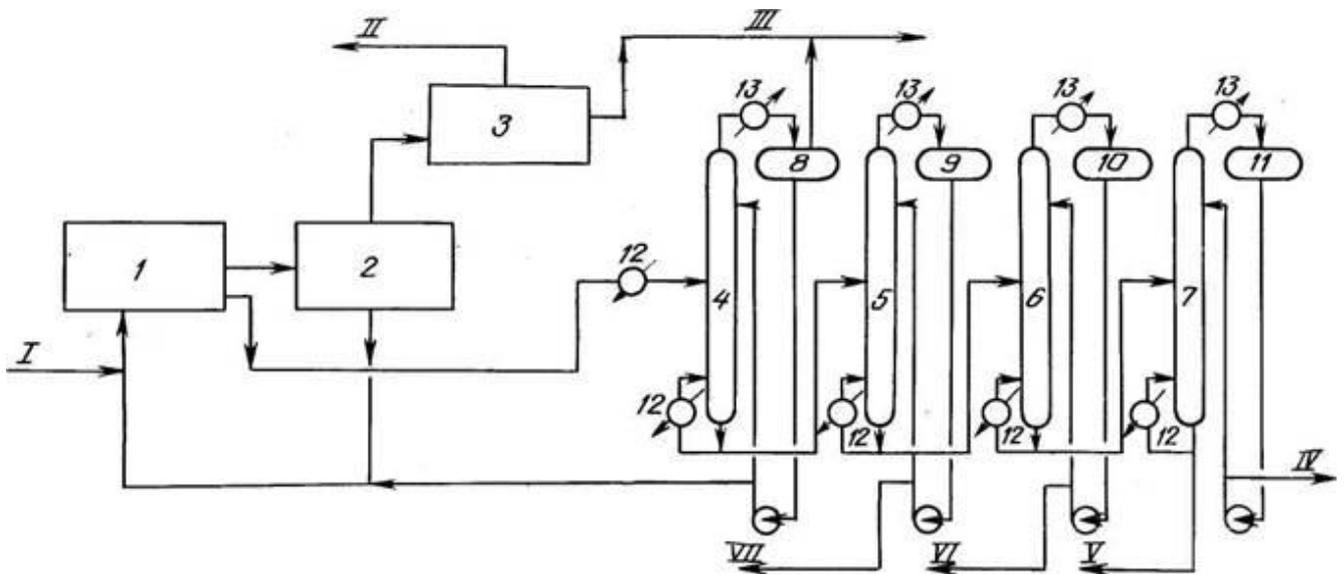


Рисунок 1.3. Принципиальная технологическая схема процесса алифар. 1 – реакторный блок; 2 – узел выделения неконвертированных  $C_3-C_4$ ; 3 – узел концентрирования водорода; 4-7 – ректификационные колонны; 8-11 – емкости; 12 – теплообменники; 13 – холодильники. Потоки: I – сырье; II – ВСГ; III –  $C_1-C_2$ ; IV – ксилолы; V – ароматические углеводороды  $C_9$ ; VI – толуол; VII – бензол.

Для поддержания оптимальной активности катализатора часть его постоянно подвергается регенерации вне реакционной зоны. В процессе используется система непрерывной регенерации катализатора, разработанная французским институтом нефти для процесса каталитического риформинга. Во время работы установки происходит непрерывное перемещение катализатора от первого к последнему реактору.

Отработанный катализатор из нижней зоны последнего реактора азотом транспортируется в зону регенерации, а регенерированный катализатор одновременно возвращается в верхнюю зону первого реактора. Газы реакции после компрессии осушаются на молекулярных ситах и направляются в зону охлаждения процесса криоплюс, где охлаждаются до температуры минус  $60^{\circ}C$  и деэтанизируются.

Непревращенные углеводороды  $C_3$  и  $C_4$  направляются в реакторный блок, а обогащенный водородом газ концентрируется и выводится с установки. Из колонны 4 в качестве дистиллята выводятся углеводороды  $C_1-C_5$ , которые разделяются в емкости 8. Углеводороды  $C_1-C_2$  вместе с газом блока концентрирования водорода выводятся в топливную сеть завода, а  $C_3-C_5$  возвращаются в реакторный блок. В колоннах 5, 6, 7 производится фракционирование ароматических углеводородов (ВТК). Целевыми продуктами процесса являются бензол, толуол и суммарные ксилолы с качественными характеристиками, отвечающими требованиям действующих стандартов. В качестве побочного продукта образуется водород.

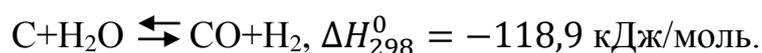
Получающиеся в процессе ароматические углеводороды  $C_9$  могут применяться в качестве компонента товарных бензинов или перерабатываться в более ценные ароматические углеводороды посредством dealкилирования и диспропорционирования.

#### 1.4. Обзор технологий получения синтез-газа

Синтез-газ служит исходным сырьем для производства многих химических и нефтехимических продуктов (метанол и другие кислородосодержащие органические соединения, продукты синтеза Фишера-Тропша), а также используется для восстановления железной руды. Что касается промышленного потребления  $CO$ , то наибольшее его количество расходуется для получения метанола (более 50%), продуктов оксосинтеза (15%) и уксусной кислоты (10-15%). В небольших количествах  $CO$  используется в производстве гербицидов и фармацевтических препаратов.

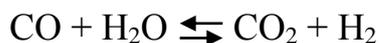
Основными методами получения синтез-газа являются газификация угля, конверсия метана, а также парциальное окисление углеводородов. Сырьем для производства может уголь, метан или природный газ, а также жидкие фракции нефти [37-41].

*Газификация угля* была первым способом получения синтез-газа, вытесненным затем методом производства из углеводородов. Получение синтез-газа из угля основано на взаимодействии с ним водяного пара по обратимой эндотермической реакции:



Её равновесие смещается вправо при 1000-1100°C, когда достаточно высокой является и скорость реакции. При подачи только пара уголь постепенно охлаждается, поэтому раньше процесс проводили с чередованием стадий воздушного и парового дутья. Позже стали применять непрерывный способ с

парокислородным дутьем, когда в газогенераторе одновременно протекает экзотермическая реакция сгорания угля, обеспечивающая нужный тепловой баланс процесса. Кроме того, происходит конверсия оксида углерода водяным паром, причем состав газа близок к равновесному:



Первоначально газификацию угля проводили при давлении, близком к атмосферному, что не обеспечивало высокой производительности установок. Позже перешли к газификации при давлении 2-3МПа. Применяются газогенераторы двух типов. В первом из них работают со сплошным слоем кускового угля, перемещающегося сверху вниз по мере выгорания его нижних слоев. При этом уголь и газ движутся противотоком, обеспечивая наилучшее распределение разных стадий процесса по высоте генератора и рациональное использование тепла. Газ в нижней части вначале подогревается раскаленными остатками газификации, выше, ввиду более быстрой реакции с кислородом, располагается зона горения и ещё выше – зоны газификации, коксования и подсушки угля. Во второй системе применяют мелкоизмельченный уголь, находящийся в токе газов в псевдоожигенном состоянии. Для создания противотока газа и угля газогенератор разделен на несколько секций, в которых происходят соответствующие стадии. Все генераторы футерованы огнеупорным кирпичом и имеют водяную рубашку.

Синтез-газ выходит из генераторов при 700-800°C, проходит системы утилизации тепла, очистки от смол, сернистых соединений и CO<sub>2</sub>; после этого его направляют потребителю.

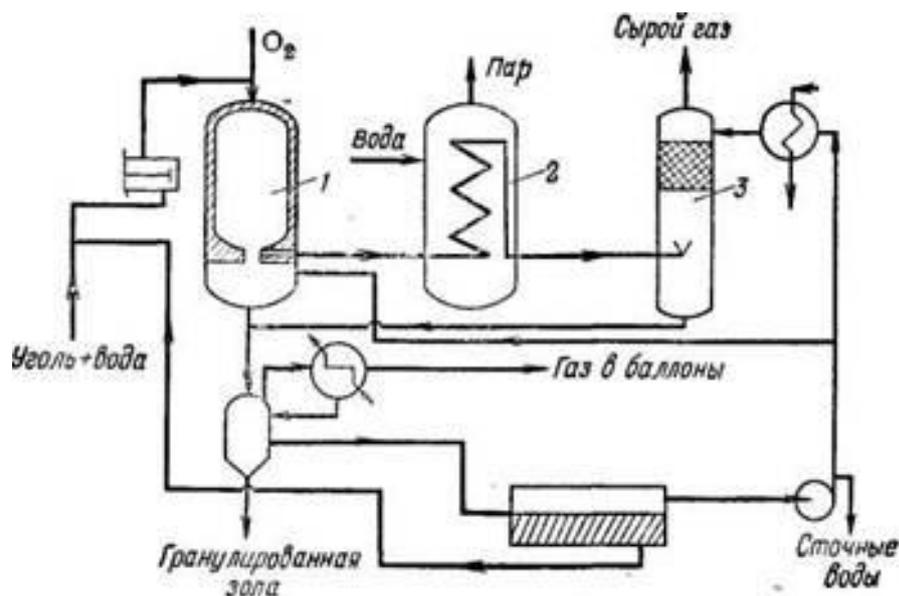
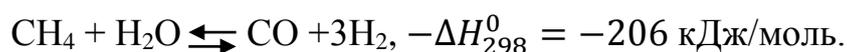


Рисунок 1.3. Схема газификации угля по способу Техасо. 1 – реактор; 2 – котел-утилизатор; 3 – скруббер.

Недостатками газификации угля по сравнению с конверсией углеводородов являются большие капитальные вложения на стадиях измельчения и транспортирования угля и более сложна система очистки газа.

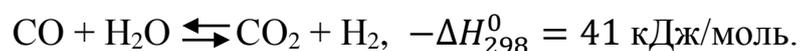
#### *Каталитическая конверсия метана*

Основная реакция, лежащая в основе этого метода, состоит в конверсии углеводородов водяным паром на катализаторе Ni на  $Al_2O_3$ :



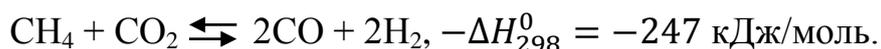
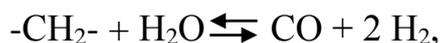
Реакция сильно эндотермична, и её равновесие смещается вправо лишь при повышении температуры. Чтобы увеличить степень конверсии метана, процесс ведут при 800-900°C в избытке водяного пара. При атмосферном давлении этот избыток невелик (2:1), но повышение давления неблагоприятно влияет на состояние равновесия и в этом случае приходится работать с объемным отношением пара к метану, равным  $\approx 4:1$ .

Кроме конверсии метана протекает также конверсия оксида углерода:



Эта реакция экзотермична, и её равновесие при повышении температуры смещается влево, причем избыток водяного пара вызывает повышенное образование диоксида углерода. Конверсия оксида углерода протекает быстро, и состав конвертированного газа определяется её равновесием.

При конверсии метана водяным паром получается газ с большим отношением  $H_2:CO$  (как минимум 3:1), в то время как для органического синтеза требуется синтез-газ с отношением  $H_2:CO$  от 1:1 до  $(2,0\div 2.3):1$ . Этого отношения можно добиться, во-первых, подвергая конверсии жидкие углеводороды и, во-вторых, добавляя при конверсии к водяному пару диоксид углерода, который также конвертирует углеводороды:



Последняя реакция эндотермична, и её равновесие смещается вправо при достаточно высокой температуре. Она протекает медленнее, чем конверсия водяным паром.

Ввиду высокой эндотермичности конверсию углеводородов проводят в трубчатых печах. Недостатки этой системы – большая потребность в жаростойких трубах и малое полезное использование объема печи, в которой катализатор занимает очень небольшую часть.

По этим причинам была разработана другая система, в которой эндотермические реакции конверсии совмещены с экзотермическим процессом сгорания части углеводорода при подаче в конвертор кислорода, благодаря чему суммарный процесс становится немного экзотермическим. Этот процесс окислительной, или автотермической конверсии получил большое распространение. Он не требует подвода тепла извне и осуществляется в шахтных печах со сплошным слоем катализатора.

По сравнению с конверсией в трубчатых печах при этом методе устраняется потребность в жаростойких трубах, конструкция реактора становится очень простой и большая часть его объема полезно используется для размещения катализатора. При окислительной конверсии в получаемом газе несколько возрастает количество CO.

Принципиальная технологическая схема производства синтез-газа парокислородной конверсией природного газа приведена на рис. 1.4.

Природный газ нагревается в подогревателе 1 до 370–400 °С и поступает в адсорбер 2 для стандартной очистки от сернистых соединений. В качестве катализатора используется оксид цинка, нанесенный на глинозем, кольца Рашига и другие носители. Очищенный от серы газ далее подается в печь 3, где нагревается до 850 °С и поступает в реактор синтеза 4. Конверсия природного газа осуществляется при температуре 850 °С и давлении 1,5–3,0 МПа. В качестве катализатора используются Ni, Fe и др. Реакционная смесь из реактора поступает в теплообменник 5 (или котел-утилизатор), в котором за счет отдачи тепла продуктами синтеза производится пар высоких параметров. Из теплообменника 5 реакционная смесь подается в скруббер 6, в котором путем орошения водой реакционные газы отмываются от сажи и CO<sub>2</sub>. Отмытый от сажи и CO<sub>2</sub> синтез-газ поступает на мембранную секцию 7 для выделения избыточного водорода с помощью мембранной технологии.

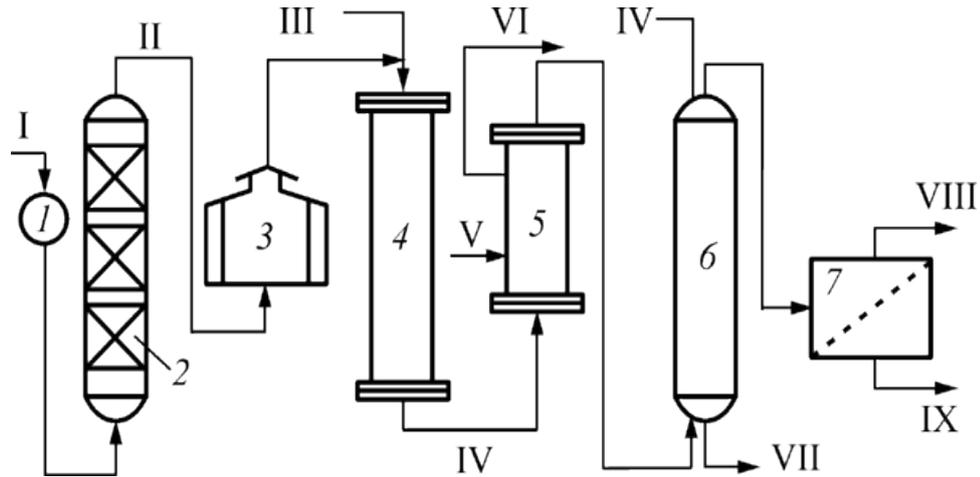


Рисунок 1.4. принципиальная технологическая схема получения синтез-газа. 1 – подогреватель; 2 – адсорбер; 3 – печь; 4 – реактор синтеза; 5 – теплообменник; 6 – скруббер; 7 – мембранная секция; I – свежий природный газ; II – очищенный газ; III – кислород; IV – продукты синтеза; V – вода; VI – пар; VII – вода + сажа; VIII – водород; IX – синтез-газ.

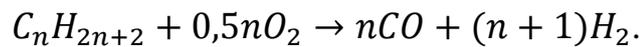
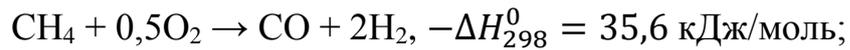
### *Термическая газификация топлив*

Высокотемпературная конверсия углеводородов отличается высокой температурой (1350-1450°C) и отсутствием катализаторов. Процесс состоит в неполном термическом окислении метана или жидких фракций нефти, причем главной первичной реакцией в случае  $\text{CH}_4$  является окисление его в смесь  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2$ :



В небольшом количестве образуется также  $\text{CO}_2$  и за счет реакций пиролиза углеводороды  $\text{C}_3$  и  $\text{C}_2$ , в том числе ацетилен. В заключительной стадии процесса водяной пар конвертирует оставшиеся углеводороды до  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , причем устанавливается равновесие между оксидами углерода, которые при высокой температуре сильно смещено в пользу  $\text{CO}$ . Видимо, при разложении ацетилена выделяется углерод (сажа), также способный к конверсии водяным паром ( $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ ). Выход сажи особенно значителен при высокотемпературной конверсии жидких углеводородов, и для его снижения в этом случае добавляют к

исходному сырью водяной пар. Таким образом, этот процесс во много аналогичен окислительному пиролизу углеводородов на ацетилен, отличаясь от него лишь относительно большим временем смеси при высокой температуре ( $\approx 1$ с вместо 0,001-0,01с). Суммарные уравнения реакций при высокотемпературной конверсии метана и жидких углеводородов таковы:



Следовательно, соотношение  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  в зависимости от исходного сырья может меняться от 2:1 до 1:1.

Высокотемпературную конверсию углеводородов проводят при давлении от 2-3 до 10-14 МПа. Конвертор для этого процесса имеет внутреннюю изоляцию и водяную рубашку, предохраняющую корпус от действия высоких температур, а также смеситель углеводорода и кислорода, обеспечивающий быструю гомогенизацию смеси во взрывобезопасных условиях. Достоинствами процесса являются его высокая интенсивность, простота конструкции конвертора, отсутствие катализатора и нетребовательность к качеству исходного сырья. Данный способ применим к любому сырью, содержащему углеводороды, но наиболее часто используется высококипящая фракция нефти - мазут.

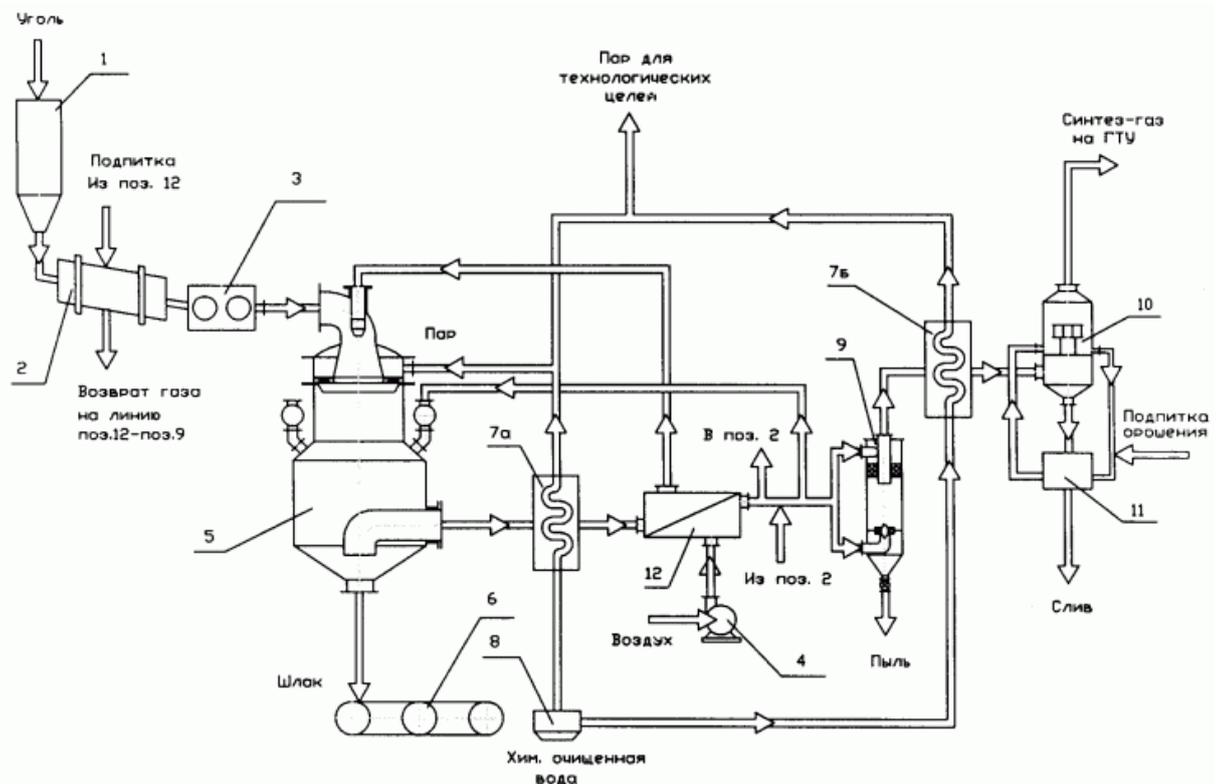


Рисунок 1.5. Комплекс получения синтез-газа способом газификации твердого топлива.

1 – бункер приемный топлива, 2 – сушилка барабанная, 3 – дробилка, 4 – компрессор подачи воздуха, 5 – струйный газификатор, 6 – транспортер шлака, 7 – рекуператор тепла (2 шт.), 8 – водоочистная установка, 9 – аппарат ВЗП, 10 – абсорбер АПС (3 шт.), 11 – емкость циркуляционная (3 шт.), 12 - воздухоподогреватель.

### 1.5. Обзор пактов моделирующих программ.

Разработка современных технологических процессов переработки природного углеводородного сырья и оптимальная эксплуатация действующих производств невозможна без применения моделирующих программ, имеющих высокую точность описания параметров технологических процессов и позволяющих без значительных материальных и временных затрат производить исследования этих процессов. Такие модельные исследования имеют огромное значение не только для проектирования, но для функционирования существующих производств, так как позволяет учесть влияние внешних факторов (изменение состава сырья, изменение требований к конечным и промежуточным

продуктам и т.д.) на показатели действующих производств [42-44]. В настоящее время инженерам-технологам доступно большое число программных средств моделирования химико-технологических процессов, таких как HYSIM, PRO/II, Aspen HYSYS, ChemCAD. Рассмотрим каждый из них подробнее.

HYSIM – продукт канадской компании Huprotech Ltd. Hysim позволяет выполнять статическое моделирование практически всех основных процессов газопереработки, нефтепереработки и нефтехимии. Особый акцент сделан на работу с уравнением состояния Пенга-Робинсона.

Программа имеет расширенный набор модификаций уравнения состояния Пенга-Робинсона, включающих работу с несимметричными коэффициентами бинарного взаимодействия и различными правилами смещения, модификации для работы с водой, гликолями и аминами. Пакет имеет оригинальный, весьма совершенный алгоритм расчета ректификационных колонн, практически не имеет ограничений в отношении набора задаваемых спецификаций и сложности колонны. Программа имеет табличный ввод данных, по которому затем строится изображение схемы в формате AutoCAD. Дополнительный пакет Huprop позволяет эффективно обрабатывать экспериментальные данные по свойствам чистых компонентов и затем использовать полученные корреляции в расчетах.

PRO/II – это программный продукт, предназначенный для выполнения точных расчетов массового и энергетического баланса с целью моделирования широкого диапазона установившихся процессов химического обогащения, переработки нефти, природного газа и твердых остатков.

Данный пакет позволяет сэкономить капитальные затраты и повысить производительность установок за счет возможности оценивания конструкции установки на фазе проектирования, модернизации существующих установок и оптимальности выхода готового продукта. PRO/II выполняет строгие расчеты материальных и тепловых балансов для широкого диапазона технологических

процессов: от первичной сепарации нефти и газа до реакционно-ректификационных процессов.

Областями применения программы являются:

- ☒ проектирование новых процессов;
- ☒ сравнение альтернативных конфигураций установок;
- ☒ модернизация и реконструкция;
- ☒ оценка соответствия технологий требованиям экологии;
- ☒ расшивка узких мест и решение проблем эксплуатации;
- ☒ оптимизация и увеличение выходов продуктов и прибыльности предприятия.

Программа используется в широком диапазоне процессов: от определения характеристик сырья, расчетов блоков предварительного подогрева до сложных реакционных и разделительных процессов. Банк данных программы содержит сведения о более 1800 компонентах, свойства твердых веществ, банк данных электролитов, свойства более 3000 бинарных смесей, специальные пакеты (спирты, гликоли, кислые стоки), меркаптаны и пр. Предусмотрена возможность расчета свойств по структуре компонентов (можно сконструировать вещество из стандартных блоков и предсказать его основные свойства).

Aspen HYSYS представляет собой программный пакет, предназначенный для моделирования в стационарном режиме, проектирования химико-технологических производств, контроля производительности оборудования, оптимальности и бизнес-планирования в области добычи и переработки углеводородов и нефтехимии. Наряду с возможностью статического моделирования технологических схем, позволяет в той же среде производить динамическое моделирование отдельных процессов и всей технологической цепочки, а также разрабатывать и отлаживать схемы регулирования процессов. Имеется возможность выполнять расчеты основных конструктивных

характеристик сепарационного оборудования, емкостей, теплообменной аппаратуры, тарельчатых и насадочных ректификационных колонн и оценку стоимости оборудования.

С использованием Aspen HYSYS можно проводить расчеты:

☐ ректификационных колонн произвольной конфигурации, включая колонны с расслаивающимися на тарелках жидкостями и с химическими реакциями на тарелках; нефтяных колонн, гидравлики ректификационных колонн с ситчатыми, клапанными и колпачковыми тарелками, и насадочных колонн;

☐ теплообменных аппаратов различных типов: нагревателей, холодильников, ребойлеров с паровым пространством, конденсаторов, воздушных холодильников;

☐ трубопроводов различных конфигураций (горизонтальных, вертикальных) с использованием методов расчета гидравлических сопротивлений двухфазных потоков;

☐ реакторов идеального вытеснения и идеального смешения, равновесных, стехиометрических, причем реакции могут протекать в трубе, в произвольной емкости, на тарелке ректификационной колонны.

Пакет моделирующих программ ChemCAD представляет собой инструмент для компьютерного моделирования химико-технологических процессов при разработке, модернизации и оптимальности химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств. Позволяет решать задачи расчетно-технологического проектирования для моделирования и расчета технологических схем с рециклическими потоками органических и неорганических веществ и непрерывных смесей (в случае нефтяных фракций), а также энергетических потоков и разработки технологического регламента для произвольного химико-технологического процесса.

Пакет моделирующих программ ChemCAD включает в себя:

☒ Базы данных по свойствам индивидуальных веществ и различные методы их прогнозирования;

☒ Программные модули для вычисления отсутствующих в базе данных свойств индивидуальных веществ и их смесей (а также параметров уравнений для их расчета) по минимальному объему экспериментальных данных и структурным формулам их молекул;

☒ Базы данных по расчетным модулям типовых процессов химической технологии, протекающих в реакторах, абсорбционных, ректификационных и экстракционных колоннах (с тарелками и насадками различных типов, а также для случая совмещенных процессов хемосорбции и хеморектификации), дистилляционных аппаратах, теплообменниках различных типов (кожухотрубных и пластинчатых, аппаратах воздушного охлаждения и теплообменниках типа «труба в трубе»), компрессорах, насосах, фильтрах, центрифугах, дробилках, кристаллизаторах, циклонах, сушилках и др.;

☒ Расчетные модули для определения конструкционных параметров типового оборудования химических производств – колонных аппаратов, теплообменников, резервуаров, трубопроводов, диафрагм, аппаратов высокого давления и др.;

☒ Программные модули для проведения расчетных исследований и оптимальности технологических схем химических производств, в том числе и периодической ректификации;

☒ Программные модули для расчета параметров динамических режимов химических реакторов и колонных аппаратов абсорбции и ректификации совместно регуляторами и исполнительными устройствами;

☒ Программные модули для расчета стоимости единиц оборудования химических производств.

ПМП ChemCAD позволяет создавать, анализировать и оптимизировать различные варианты технологического оформления производственных процессов, оценивать их эффективность и выбирать наилучший из них.

Комплекс исследований с использованием ПМП ChemCAD, дает возможность добиться удовлетворительного совпадения результатов расчетов с данными промышленных экспериментов, что позволяет решать задачи автоматического управления процессами и повышения эффективности действующих производств, определения оптимальных режимных и конструкционных параметров процессов в отдельных аппаратах с позиции всего производства в целом.

ПМП ChemCAD предназначен для:

☒ Подготовки оптимальных исходных данных по единицам оборудования и трубопроводным системам для рабочего инженерно-технического проектирования при создании новых, а также реконструкции и диверсификации действующих химических и нефтехимических производств;

☒ Исследования и оптимальности работы систем автоматического регулирования химико-технологических процессов, в том числе и в составе систем автоматизированного управления технологическими процессами (АСУТП);

☒ Разработки динамических моделей действующих технологических процессов, так называемых «виртуальных производств» при создании тренажеров для операторов и инженеров химических производств.

Таким образом, ChemCAD является продуктом с более широкой областью применения, нежели HYSYS, PRO/II и ASPEN, которые больше специализируются на нефте- и газопереработке, нефтехимии.

## 1.6. Обзор систем компьютерной математики

Система компьютерной математики (СМК) – совокупность как теоретических и методических средств, так и современных программных и аппаратных средств, позволяющих производить все математические вычисления с высокой степенью точности и производительности, а также строить сложные цепочки вычислительных алгоритмов с широкими возможностями визуализации процессов и данных при их обработке.

В области программирования и численных расчетов сравним СКМ Derive, Maple, Mathematica, MatLAB, MathCAD и FemLAB. У каждой из этих систем есть свои достоинства и недостатки.

Достоинствами Derive являются умеренная математическая подготовка, аналитические вычисления, скромные требования к аппаратным ресурсам, а также наличие русифицированных версий. Недостатки выражаются слабой графикой и визуализацией, отсутствием средств для программирования, а также слабой поддержкой специальных функций в символьных расчетах.

Достоинствами Maple являются мощнейшая графика, уникальное ядро символьных вычислений, удобная справочная система и развитые средства форматирования документов. К недостаткам можно отнести ориентацию на опытных пользователей и специалистов по математике, повышенные требования к аппаратным ресурсам.

Достоинствами Mathematica являются уникальная трехмерная графика, развитые средства форматирования документов, а также совместимость с разными компьютерными платформами. Недостатками являются ориентация на опытных пользователей, высокие требования к аппаратным ресурсам и чрезмерная защита от копирования.

Достоинствами MatLAB являются уникальные матричные средства, обилие численных методов, описательная графика, высокая скорость вычислений,

легкость адаптации к задачам пользователя благодаря множеству пакетов расширения системы, возможность проведения научных расчетов и численного моделирования. К недостаткам можно отнести чрезмерно высокие требования к аппаратным ресурсам, скромные возможности символьных вычислений, дороговизна, как самой системы, так и пакетов расширения, чрезмерная элитарность.

MathCAD является системой на все случаи жизни. К его достоинствам можно отнести образцовый интерфейс, ввод данных с помощью палитр математических знаков, удачный набор операторов и функций, а также множество примеров, электронных книг и библиотек. Недостатками являются примитивные средства программирования, ограниченные средства символьной математики и повышенные требования к аппаратным ресурсам

Достоинствами FemLAB являются возможность решения системы связанных нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных методом конечных элементов в одном, двух и трех измерениях, простой и надежный графический пользовательский интерфейс, а также содержание специальных интерфейсов для химической технологии. К недостаткам относятся узкая направленность и малое время практической апробации системы [45].

Из всех рассмотренных СКМ был выбран пакет MatLAB, поскольку он обладает множеством численных методов и только с его помощью можно проводить научные расчеты и численное моделирование.

## 2. Разработка стратегии моделирования газофазных гетерогенно-каталитических реакторных процессов с применением пакетов прикладных программ

Был разработан алгоритм (рис.2.1), с помощью которого можно определять кинетические константы для процессов с большим и малым числом реакций, выбирая прямой или косвенный критерий рассогласования расчетных и экспериментальных данных в зависимости от сложности кинетики. Для того чтобы проверить работоспособность этого алгоритма были выбраны процессы ароматизации легких алканов из пропан-бутановой смеси (сложная кинетика) и получения синтез-газа из природного газа методом кислородной конверсии (простая кинетика).

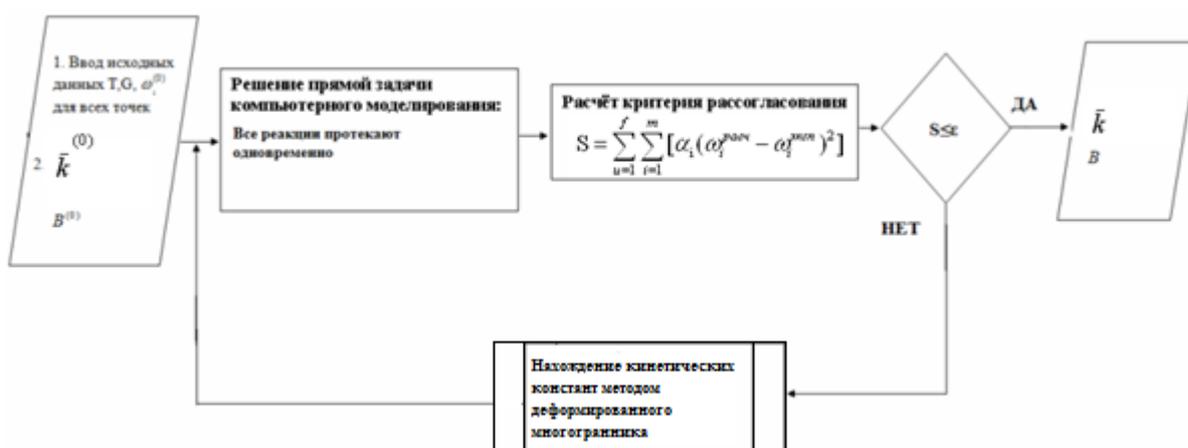


Рисунок 2.1. Блок-схема алгоритма определения кинетических констант уравнений реакций

Особенностями процесса ароматизации являются:

- большое число одновременно протекающих реакций (25);
- использование относительных концентраций (относительно пропана);
- использование прямого критерия рассогласования.

Особенностями процесса получения синтез газа являются:

- последовательно-параллельные реакции (3);

- использование косвенного критерия рассогласования;
- автотермический реактор (опытный).

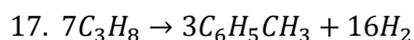
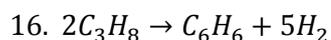
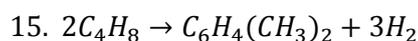
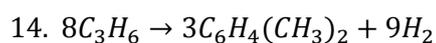
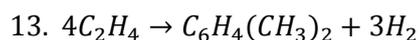
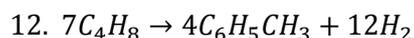
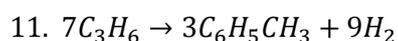
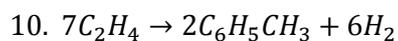
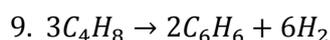
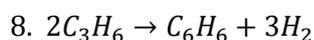
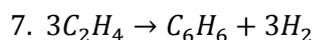
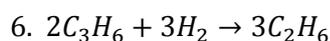
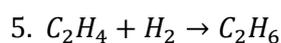
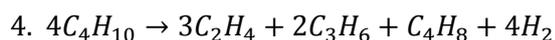
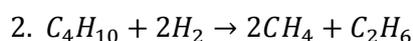
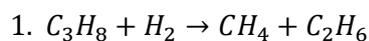
Поскольку целью работы является моделирование опытных реакторов, а также технологических схем ароматизации легких алканов и получения синтез-газа, то первым этапом для достижения этой цели является моделирование лабораторных реакторов и нахождение кинетических констант для каждого процесса. Для этого необходимо рассмотреть каждый процесс отдельно.

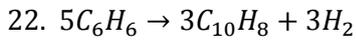
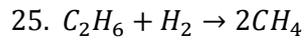
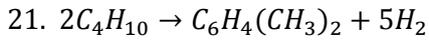
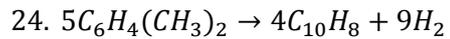
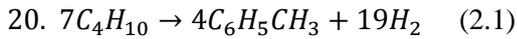
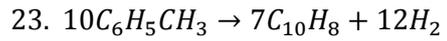
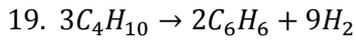
## 2.1. Ароматизация легких алканов из пропан-бутановой смеси

### 2.1.1. Математическое моделирование процесса ароматизации и нахождение кинетических констант

Основные допущения:

- Рассматривается изотермический режим процесса (изотермический реактор);
- Химические реакции при получении ароматических углеводородов одновременно протекают в соответствии следующей схеме (принимается, что можно пренебречь реакциями разложения ароматических углеводородов, так называемым «коксованием») [46-49]:





Для пересчёта константы скорости на любую другую температуру используется уравнение:  $\bar{k} = \bar{k}^{(0)} / \gamma$ , где  $\gamma$  - множитель, учитывающий зависимость, константы скорости каждой реакции от температуры:

$$\gamma = e^{-B(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T})}, \quad (2.2)$$

где  $T_0=813$  К (540 °С), при этом в качестве начального приближения  $B=7000$ .

- Скорости стадий реакций рассчитываются по уравнениям [50]:

$$r_1 = k_1 c_{C_3H_8} K_{C_3H_8}; r_2 = k_2 c_{C_4H_{10}} K_{C_4H_{10}}; r_3 = k_3 c_{C_3H_8} K_{C_3H_8}; r_4 = k_4 c_{C_4H_{10}} K_{C_4H_{10}};$$

$$r_5 = k_5 c_{C_2H_4} K_{C_2H_4}; r_6 = k_6 c_{C_3H_6} K_{C_3H_6}; r_7 = k_7 c_{C_2H_4} K_{C_2H_4}; r_8 = k_8 c_{C_3H_6} K_{C_3H_6};$$

$$r_9 = k_9 c_{C_4H_8} K_{C_4H_8}; r_{10} = k_{10} c_{C_2H_4} K_{C_2H_4}; r_{11} = k_{11} c_{C_3H_6} K_{C_3H_6}; r_{12} = k_{12} c_{C_4H_8} K_{C_4H_8};$$

$$r_{13} = k_{13} c_{C_2H_4} K_{C_2H_4}; r_{14} = k_{14} c_{C_3H_6} K_{C_3H_6}; r_{15} = k_{15} c_{C_4H_8} K_{C_4H_8}; r_{16} = k_{16} c_{C_3H_8}^2 K_{C_3H_8};$$

$$r_{17} = k_{17} c_{C_3H_8}^2 K_{C_3H_8}; r_{18} = k_{18} c_{C_3H_8}^2 K_{C_3H_8}; r_{19} = k_{19} c_{C_4H_{10}}^2 K_{C_4H_{10}}; r_{20} = k_{20} c_{C_4H_{10}}^2 K_{C_4H_{10}};$$

$$r_{21} = k_{21} c_{C_4H_{10}}^2 K_{C_4H_{10}}; r_{22} = k_{22} c_{C_6H_6} K_{C_6H_6}; r_{23} = k_{23} c_{C_7H_8} K_{C_7H_8}; r_{24} = k_{24} c_{C_8H_{10}} K_{C_8H_{10}}$$

$$r_{25} = k_{25} c_{C_2H_6} K_{C_2H_6};$$

где  $c_i$  – концентрация компонента [массовые проценты относительно массы пропана];  $K_i$  – коэффициент пересчёта скорости стадии в [моль/(г.кат·ч)]

$$K_i = \frac{m_{C_3H_8}^{(0)}}{100M_i} \quad (i=1,2,\dots,m) \quad (2.3)$$

где  $M_i$  – молярная масса компонента [г/моль] (подставляется в уравнение молярная масса того компонента, по концентрации которого рассчитывается скорость стадии);  $m_{C_3H_8}^{(0)}$  – масса пропана на входе.

*Микрокинетика процесса:*

Локальные интенсивности источников компонентов в потоке (скорости реакций по компонентам):  $\bar{g} = \alpha \bar{r}$  (2.4)

$$\begin{bmatrix} \bar{g}_{CH_4}^R \\ \bar{g}_{C_2H_4}^R \\ \bar{g}_{C_2H_6}^R \\ \bar{g}_{C_4H_{10}}^R \\ \bar{g}_{C_2H_2}^R \\ \bar{g}_{C_2H_4}^R \\ \bar{g}_{C_4H_8}^R \\ \bar{g}_{H_2}^R \\ \bar{g}_{C_2H_2}^R \\ \bar{g}_{C_2H_4}^R \\ \bar{g}_{C_2H_6}^R \\ \bar{g}_{C_4H_{10}}^R \\ \bar{g}_{C_3H_8}^R \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 3 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & -4 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & -7 & -8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & -4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -3 & -7 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 3 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -7 & 0 & 0 & -4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 2 & 0 & -2 & 0 & -2 & 0 & 0 & -7 & 0 & 0 & -8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -3 & 0 & 0 & -7 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & -2 & 4 & 4 & -1 & -3 & 1 & 3 & 6 & 6 & 9 & 12 & 3 & 9 & 3 & 5 & 16 & 17 & 9 & 19 & 5 & 3 & 12 & 9 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & -5 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 3 & 4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3 & 0 & 0 & 4 & 0 & 0 & -10 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 3 & 1 & 0 & 0 & 3 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -5 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 7 & 4 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ r_4 \\ r_5 \\ r_6 \\ r_7 \\ r_8 \\ r_9 \\ r_{10} \\ r_{11} \\ r_{12} \\ r_{13} \\ r_{14} \\ r_{15} \\ r_{16} \\ r_{17} \\ r_{18} \\ r_{19} \\ r_{20} \\ r_{21} \\ r_{22} \\ R_{23} \\ R_{24} \\ r_{25} \end{bmatrix}$$

При составлении системы уравнений математического описания используется модель идеального вытеснения.

Записав уравнения покомпонентных балансов для каждого компонента, получается система уравнений математического описания процесса (в изотермическом режиме):

$$\frac{dn_{CH_4}}{dm_k} = g_{CH_4}^R$$

$$\frac{dn_{C_4H_{10}}}{dm_k} = g_{C_4H_{10}}^R$$

$$\frac{dn_{C_2H_6}}{dm_k} = g_{C_2H_6}^R$$

$$\frac{dn_{C_2H_4}}{dm_k} = g_{C_2H_4}^R$$

$$\frac{dn_{C_3H_8}}{dm_k} = g_{C_3H_8}^R$$

$$\frac{dn_{C_3H_6}}{dm_k} = g_{C_3H_6}^R$$

$$\begin{aligned}
\frac{dn_{C_4H_8}}{dm_k} &= g_{C_4H_8}^R & \frac{dn_{C_7H_8}}{dm_k} &= g_{C_7H_8}^R \\
\frac{dn_{H_2}}{dm_k} &= g_{H_2}^R & \frac{dn_{C_8H_{10}}}{dm_k} &= g_{C_8H_{10}}^R \\
\frac{dn_{C_6H_6}}{dm_k} &= g_{C_6H_6}^R & \frac{dn_{C_{10}H_8}}{dm_k} &= g_{C_{10}H_8}^R
\end{aligned} \quad (2.5)$$

$$N = n_{CH_4} + n_{C_2H_6} + n_{C_3H_8} + n_{C_4H_{10}} + n_{C_2H_4} + n_{C_3H_6} + n_{C_4H_8} + n_{H_2} + n_{C_6H_6} + n_{C_7H_8} + n_{C_8H_{10}} + n_{C_{10}H_8} \quad (2.6)$$

$$g_i^R \left[ \frac{\text{моль}}{\text{ч} \cdot \text{кат}} \right]$$

Система обыкновенных дифференциальных уравнений (СОДУ) дополняется начальными условиями:

$$\begin{aligned}
n_{CH_4}(0) &= n_{CH_4}^{(0)}; n_{C_2H_6}(0) = n_{C_2H_6}^{(0)}; n_{C_3H_8}(0) = n_{C_3H_8}^{(0)}; n_{C_4H_{10}}(0) = n_{C_4H_{10}}^{(0)}; n_{C_2H_4}(0) = n_{C_2H_4}^{(0)}; \\
n_{C_3H_6}(0) &= n_{C_3H_6}^{(0)}; n_{C_4H_8}(0) = n_{C_4H_8}^{(0)}; n_{H_2}(0) = n_{H_2}^{(0)}; n_{C_6H_6}(0) = n_{C_6H_6}^{(0)}; n_{C_7H_8}(0) = n_{C_7H_8}^{(0)}; \\
n_{C_8H_{10}}(0) &= n_{C_8H_{10}}^{(0)}; n_{C_{10}H_8}(0) = n_{C_{10}H_8}^{(0)}; N(0) = N^{(0)}
\end{aligned}$$

Массовое содержание компонента во входном потоке:

$$\omega_i^{(0)} = \frac{m_i^{(0)}}{\sum_{i=1}^m m_i^{(0)}} 100\% \quad (i=1, 2, \dots, m) \quad (2.7)$$

где  $m_i^{(0)}$  – масса компонента, поданного в реактор.

Массовый расход  $i$ -ого компонента на входе:

$$G_i^{(0)} = \frac{\omega_i^{(0)}}{100\%} G \quad (i=1, 2, \dots, m) \quad (2.8)$$

Мольный расход  $i$ -ого компонента на входе:

$$n_i^{(0)} = \frac{G_i^{(0)}}{M_i} \quad (i=1, 2, \dots, m) \quad (2.9)$$

Для расчёта скоростей стадий используются массовые содержания компонентов относительно пропана:

$$c_i = \frac{\omega_i}{\omega_{C_3H_8}^{(0)}} 100\% \quad (i=1, 2, \dots, m) \quad (2.10)$$

Массовые доли компонентов на выходе (экспериментальные):

$$\omega_i^{(обл)} = \frac{m_i^{(обл)}}{\sum_{i=1}^m m_i^{(обл)}} 100\% \quad (i=1, 2, \dots, m) \quad (2.11)$$

### 2.1.2. Определение кинетических констант

Для нахождения коэффициентов кинетических уравнений минимизируется критерий рассогласования следующего вида:

$$S = \sum_{u=1}^f \sum_{i=1}^m [\alpha_i (\omega_i^{расч} - \omega_i^{эксн})^2] \quad , \quad (2.12)$$

где  $m$  – число компонентов (реагентов и продуктов реакции),  $f$  – число экспериментальных точек ( $f=36$ ),  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m$  – весовые коэффициенты ( $\alpha_1 \dots \alpha_m = 1$ ).

Блок-схема процедуры определения кинетических констант уравнений реакций изображена на рис. 2.1.

Для нахождения кинетических констант была использована таблица результатов экспериментов на лабораторном реакторе.

Нахождение кинетических констант включает следующие этапы:

1. Решение прямой задачи компьютерного моделирования при начальных приближениях для поиска минимума критерия рассогласования. Начальные приближения – кинетические константы, полученные на основе графического анализа экспериментальных данных. Критерий рассогласования –  $S=262704$ . Средняя абсолютная погрешность расчётных и экспериментальных значений массовых содержаний компонентов на выходе из реактора  $\Delta_{ср}=13.42\%$ .

2. Нахождение кинетических констант методами многомерной оптимальности. Кинетические константы определены нахождением минимума критерия рассогласования (2.2) с использованием алгоритма многомерной оптимизации (метод деформированного многогранника) и применением стандартной функции пакета MatLAB.

$$k_1^{(0)} = 0.02 \frac{1}{\text{ч}}, k_2^{(0)} = 0.05 \frac{1}{\text{ч}}, k_3^{(0)} = 0.04 \frac{1}{\text{ч}}, k_4^{(0)} = 0.01 \frac{1}{\text{ч}}, k_5^{(0)} = 0.04 \frac{1}{\text{ч}}, k_6^{(0)} = 0.09 \frac{1}{\text{ч}},$$

$$k_7^{(0)} = 0.05 \frac{1}{\text{ч}}, k_8^{(0)} = 0.05 \frac{1}{\text{ч}}, k_9^{(0)} = 0.11 \frac{1}{\text{ч}}, k_{10}^{(0)} = 0.03 \frac{1}{\text{ч}}, k_{11}^{(0)} = 0.02 \frac{1}{\text{ч}}, k_{12}^{(0)} = 0.05 \frac{1}{\text{ч}},$$

$$k_{13}^{(0)} = 0.005 \frac{1}{\text{ч}}, k_{14}^{(0)} = 0.004 \frac{1}{\text{ч}}, k_{15}^{(0)} = 0.09 \frac{1}{\text{ч}}, k_{16}^{(0)} = 5.75 \cdot 10^{-7} \frac{1}{\% \text{масс} \cdot \text{ч}}, k_{17}^{(0)} = 1.25 \cdot 10^{-5} \frac{1}{\% \text{масс} \cdot \text{ч}},$$

$$k_{18}^{(0)} = 4.75 \cdot 10^{-7} \frac{1}{\% \text{масс} \cdot \text{ч}}, k_{19}^{(0)} = 2.95 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\% \text{масс} \cdot \text{ч}}, k_{20}^{(0)} = 9 \cdot 10^{-5} \frac{1}{\% \text{масс} \cdot \text{ч}},$$

$$k_{21}^{(0)} = 1.95 \cdot 10^{-5} \frac{1}{\% \text{масс} \cdot \text{ч}}, k_{22}^{(0)} = 0.003 \frac{1}{\text{ч}}, k_{23}^{(0)} = 0.003 \frac{1}{\text{ч}}, k_{24}^{(0)} = 0.004 \frac{1}{\text{ч}}, k_{25}^{(0)} = 0.32 \frac{1}{\text{ч}}, V=6000.$$

Критерий рассогласования  $S = 17854$ . Средняя абсолютная погрешность расчётных и экспериментальных значений массовых содержаний компонентов на выходе из реактора  $\Delta_{\text{ср}} = 4.29 \%$ .

### 2.1.3. Кинетическое моделирование процесса ароматизации лёгких алканов

Результаты кинетического моделирования процесса ароматизации лёгких алканов (массовые доли компонентов на выходе из лабораторного реактора) приведены в табл. 2.1 – 2.3. Изменения концентраций компонентов по длине трубки реактора (по массе катализатора) при найденных кинетических константах приведены на рис. 2.2 – 2.4.

Таблица 2.1. Сравнение результатов расчёта свойств выходного потока для экспериментальной точки № 1 с экспериментальными значениями.

Свойство потока				
p; кПа	100			
W; г/(ч*г.кат)	11.84			
G; г/ч	23.68			
t; °C	555			
	На входе	На выходе		
$\omega, \% \text{масс}$	Расчётные данные	Расчётные данные при кинетических константах на основе графического анализа	Расчётные данные при найденных кинетических константах	Экспериментальные данные
<b>CH<sub>4</sub></b>	0.68	10.91	3.97	4.01
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	1.99	3.27	6.85	3.8
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	76.54	0	48.98	49.32
<b>C<sub>4</sub>H<sub>10</sub></b>	18	0	14.39	13.56
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	0	0	7.22	3.59
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b>	2.24	0	7.69	4.65
<b>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub></b>	0.56	0	0.2	2.24
<b>H<sub>2</sub></b>	0	9.85	1.29	1.69
<b>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></b>	0	0.09	2.91	2.28
<b>C<sub>7</sub>H<sub>8</sub></b>	0	0	5.38	5.11
<b>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	0	0.1	0.86	2.49
<b>C<sub>10</sub>H<sub>8</sub></b>	0	75.77	0.26	1.77

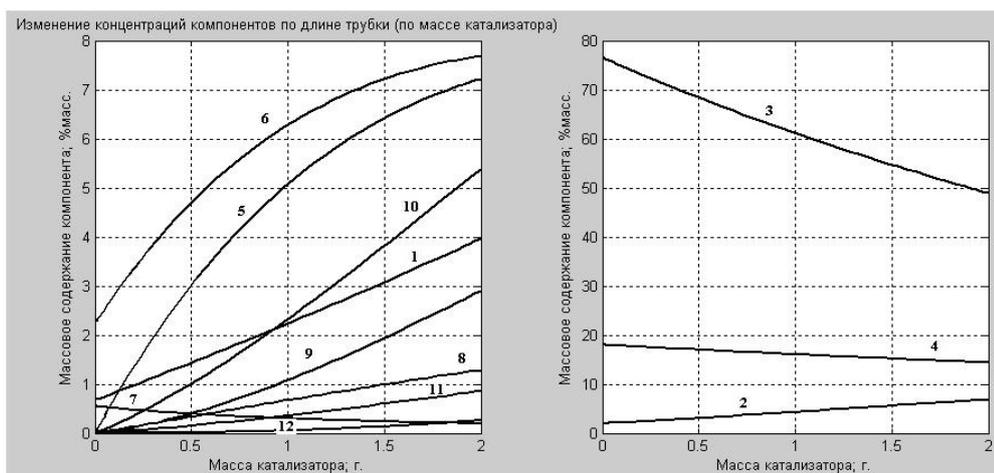


Рисунок 2.2. Изменение концентраций компонентов по длине трубки (по массе катализатора) для экспериментальной точки № 1. 1 – метан, 2 – этан, 3 – пропан, 4 – бутан, 5 – этилен, 6 – пропилен, 7 – бутилен, 8 – водород, 9 – бензол, 10 – толуол, 11- ксилол, 12 – нафталин.

Таблица 2.2. Сравнение результатов расчёта свойств выходного потока для экспериментальной точки № 11 с экспериментальными значениями.

Свойство потока				
$p$ ; кПа	100			
$W$ ; г/(ч*г.кат)	5.52			
$G$ ; г/ч	11.04			
$t$ ; 0С	575			
	На входе	На выходе		
$\omega$ , %масс	Расчётные данные	Расчётные данные при кинетических константах на основе графического анализа	Расчётные данные при найденных кинетических константах	Экспериментальные данные
<b>СН<sub>4</sub></b>	0.63	11.8	4.87	5.46
<b>С<sub>2</sub>Н<sub>6</sub></b>	1.99	2.3	8.01	3.7
<b>С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub></b>	76.55	0	43.82	42.03
<b>С<sub>4</sub>Н<sub>10</sub></b>	18.03	0	13.63	6.78
<b>С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub></b>	0	0	7.63	7.4
<b>С<sub>3</sub>Н<sub>6</sub></b>	2.26	0	7.83	6.52
<b>С<sub>4</sub>Н<sub>8</sub></b>	0.54	0	0.17	2.38
<b>Н<sub>2</sub></b>	0	9.82	1.57	1.23
<b>С<sub>6</sub>Н<sub>6</sub></b>	0	0.02	3.92	4.97
<b>С<sub>7</sub>Н<sub>8</sub></b>	0	0	7	9.38
<b>С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>(СН<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	0	0.02	1.12	2.65
<b>С<sub>10</sub>Н<sub>8</sub></b>	0	76.05	0.44	0.46

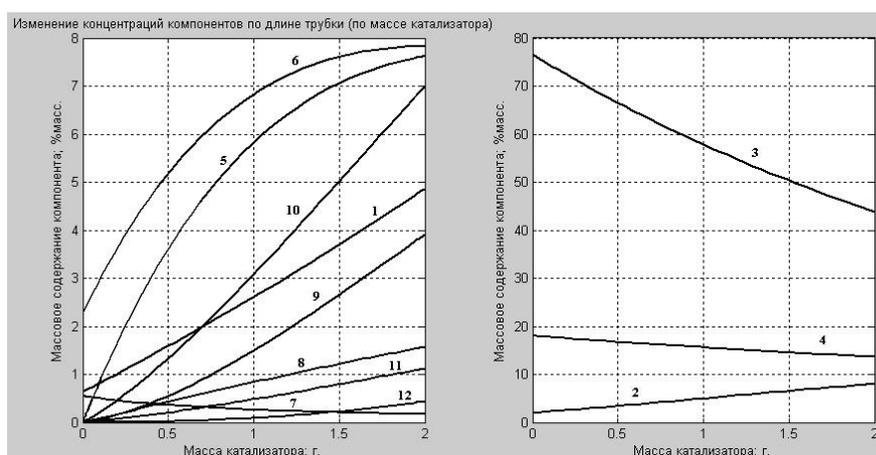


Рисунок 2.3. Изменение концентраций компонентов по длине трубки (по массе катализатора) для экспериментальной точки № 11. 1 – метан, 2 – этан, 3 – пропан, 4 – бутан, 5 – этилен, 6 – пропилен, 7 – бутилен, 8 – водород, 9 – бензол, 10 – толуол, 11- ксилол, 12 – нафталин.

Таблица 2.3. Сравнение результатов расчёта свойств выходного потока для экспериментальной точки № 36 с экспериментальными значениями.

Свойство потока				
p; кПа	100			
W; г/(ч*г.кат)	0.85			
G; г/ч	6.34			
t;0C	599			
	На входе	На выходе		
ω,%масс	Расчётные данные	Расчётные данные при кинетических константах на основе графического анализа	Расчётные данные при найденных кинетических константах	Экспериментальные данные
<b>CH<sub>4</sub></b>	0	13.67	23.08	20.42
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	1.74	0.01	11.05	12.56
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	80.57	0	6.13	14.52
<b>C<sub>4</sub>H<sub>10</sub></b>	15.01	0	4.41	0.61
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	0	0	2.16	10.74
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b>	2.37	0	1.87	5.14
<b>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub></b>	0.32	0	0.05	0
<b>H<sub>2</sub></b>	0	9.77	3.74	2.57
<b>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></b>	0	0	14.91	8.79
<b>C<sub>7</sub>H<sub>8</sub></b>	0	0	19.89	10.08
<b>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	0	0	3.61	1.76
<b>C<sub>10</sub>H<sub>8</sub></b>	0	76.59	9.09	1.42

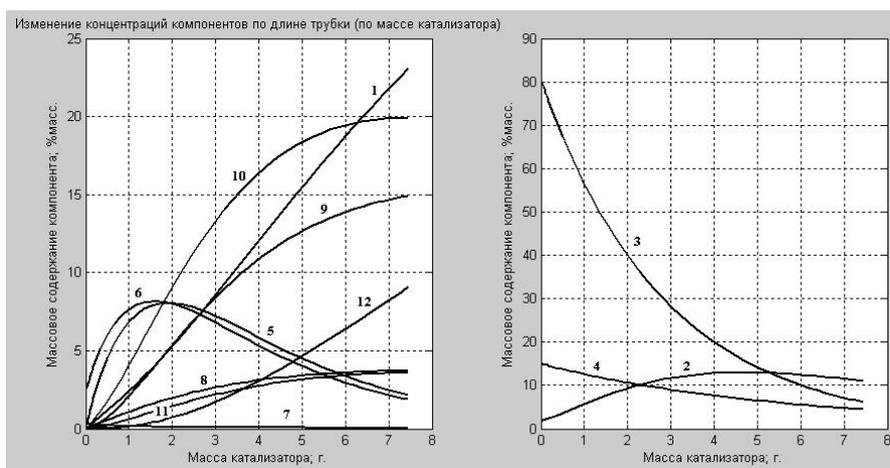


Рисунок 2.4. Изменение концентраций компонентов по длине трубки (по массе катализатора) для экспериментальной точки № 36. 1 – метан, 2 – этан, 3 – пропан, 4 – бутан, 5 – этилен, 6 – пропилен, 7 – бутилен, 8 – водород, 9 – бензол, 10 – толуол, 11- ксилол, 12 – нафталин.

#### 2.1.4. Анализ влияния макрокинетических факторов на результаты процесса с использованием разработанной модели

С использованием разработанной математической модели процесса ароматизации лёгких алканов (при найденных кинетических константах) проведён анализ влияния скорости подачи сырья в лабораторный реактор, а также температуры в реакторе на суммарное массовое содержание ароматических углеводородов в выходном потоке лабораторного реактора (для экспериментальных точек № 1, 18 и 36). Результаты проведённых анализов приведены на рис. 2.5 – 2.10.

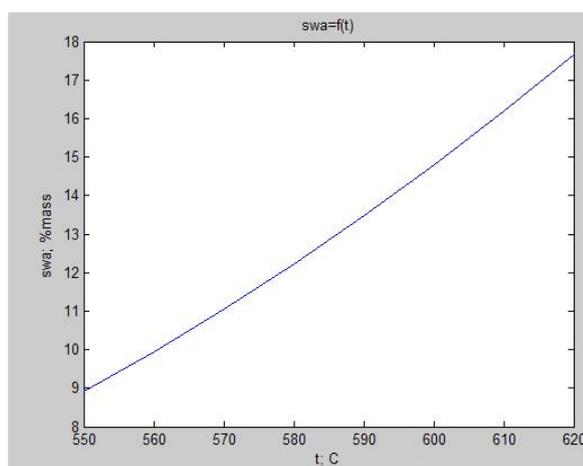


Рисунок 2.5. Анализ влияния температуры в реакторе на суммарное содержание ароматических углеводородов для экспериментальной точки № 1.

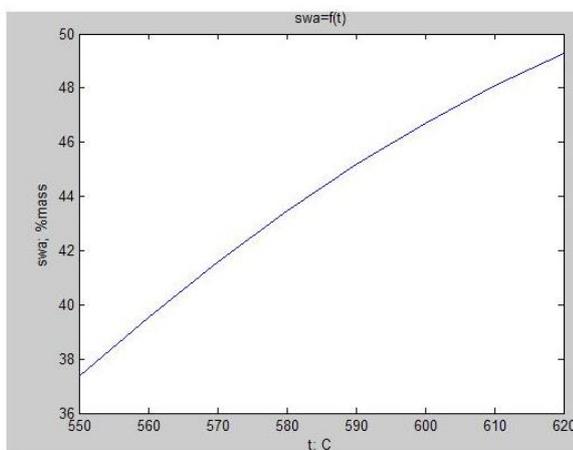


Рисунок 2.6. Анализ влияния температуры в реакторе на суммарное содержание ароматических углеводородов для экспериментальной точки № 18.

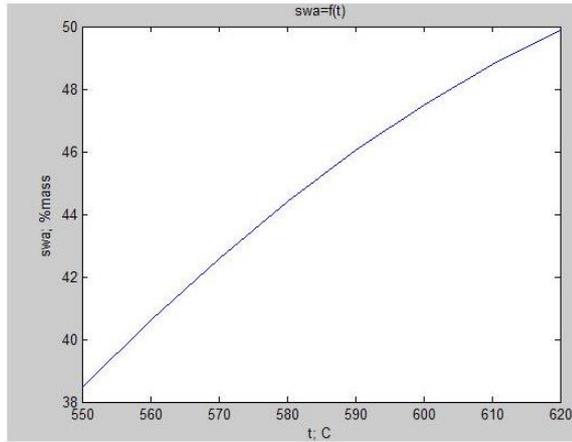


Рисунок 2.7. Анализ влияния температуры в реакторе на суммарное содержание ароматических углеводородов для экспериментальной точки № 36.

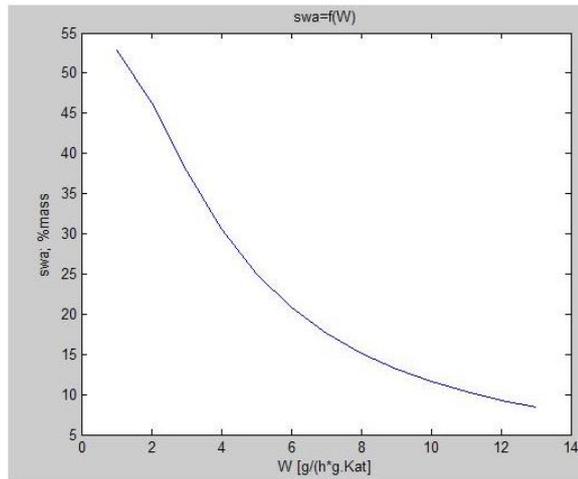


Рисунок 2.8. Анализ влияния скорости подачи сырья в лабораторный реактор на суммарное содержание ароматических углеводородов для экспериментальной точки № 1.

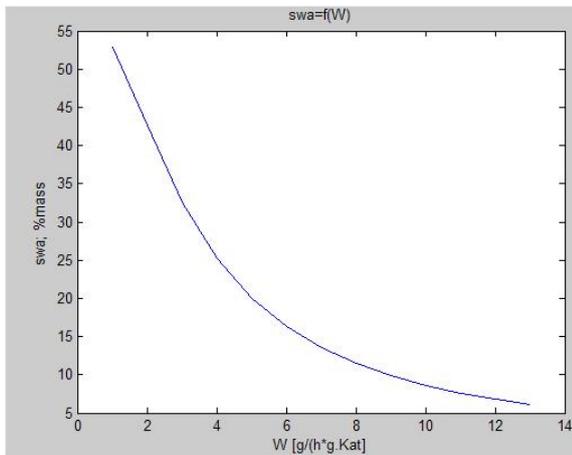


Рисунок 2.9. Анализ влияния скорости подачи сырья в лабораторный реактор на суммарное содержание ароматических углеводородов для экспериментальной точки № 18.

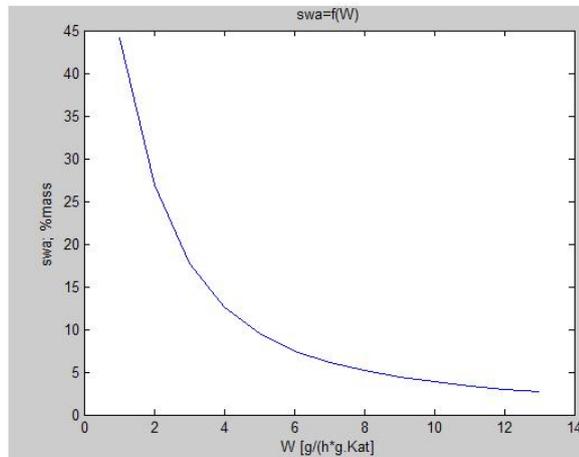


Рисунок 2.10. Анализ влияния скорости подачи сырья в лабораторный реактор на суммарное содержание ароматических углеводородов для экспериментальной точки № 36.

Как видно по рис. 2.5 – 2.10 при повышении скорости подачи сырья в лабораторный реактор суммарное содержание ароматических углеводородов уменьшается, а при повышении температуры – возрастает.

#### 2.1.4.1. Расчет опытного реактора ароматизации легких алканов

#### 2.1.4.2. Математическая модель опытного реактора ароматизации лёгких алканов

Исходные данные:

Масса катализатора –  $M_k=1000$  г.

Приняты допущения, что тепловой баланс может быть представлен моделью идеального вытеснения и политермический тепловой режим.

Уравнения (2.25) дополняются уравнением теплового баланса:

$$\frac{dN}{dm_k} = g_{C_1H_4} + g_{C_2H_6} + g_{C_3H_8} + g_{C_4H_{10}} + g_{C_2H_4} + g_{C_3H_6} + g_{C_4H_8} + g_{H_2} + g_{C_6H_6} + g_{C_7H_8} + g_{C_8H_{10}} + g_{C_{10}H_8}$$

$$\frac{dT}{dm_k} = \frac{1}{C_p N} \Delta q^R + \frac{F^T}{M_k C_p N} \Delta q^T + \frac{T}{N} \frac{dN}{dm_k}$$

Локальные интенсивности источников компонентов за счёт химических реакций находят по уравнению (2.4), где теплоёмкость реакционной смеси рассчитывается по уравнению:

$$C_p = \sum_{i=1}^m C_{pi}^{ind} x_i \quad (2.13)$$

где  $x_i$  – мольная доля  $i$ -ого компонента ( $i=1, 2, \dots, m$ )

Теплоёмкость  $i$ -ого компонента определяется по уравнению:

$$c_{pi}^{ind} = \left( a_i + \frac{b_i}{1000} T + \frac{c_i}{1000000} T^2 + \frac{100000 d_i}{T^2} \right); \quad (2.14)$$

Коэффициенты уравнения теплоёмкости берутся из справочника.

Локальная интенсивность источника тепла за счёт химической реакции

$$\Delta q^R = \sum_{j=1}^n \Delta q_j^R \quad [\text{моль}/(\text{г.кат}\cdot\text{ч})], \quad (2.15)$$

где  $n$  – количество химических реакций ( $n=25$ ).

$$\Delta q_j^R = -\frac{1}{\alpha_{RJ}} (-\Delta H_j^R) r_j \quad (i=1, 2, \dots, m) \quad (2.16)$$

где  $r_j$  – скорость  $j$ -ой реакции ( $j=1, 2, \dots, n$ ) [моль/(г.кат·ч)];  $m_{C_3H_8}^{(0)}$  – масса пропана на входе, входящая в коэффициент пересчёта скорости стадии при данном количестве г. катализатора и единицах времени [ч] [г.] (см. ур. 2.3).

На основе анализа экспериментальных данных установлено, что

$$m_{C_3H_8}^{(0)} = 0.36 + 5.37W, \quad (2.17)$$

где  $\alpha_{RJ}$  – стехиометрический коэффициент перед реагентом для  $j$ -ой реакции;

$\Delta H_j^R$  – энтальпия реакции, рассчитанная по следствию закона Гесса при температуре  $T$ .

$$\Delta H_j^R = \Delta H_j^{(0)} + \left[ (\Delta a_j T + \frac{\Delta b_j}{2000} T^2 + \frac{\Delta c_j}{3000000} T^3 - \frac{1000000 \Delta d_j}{T}) - \left( \Delta a_j T_0 + \frac{\Delta b_j}{2000} T_0^2 + \frac{\Delta c_j}{3000000} T_0^3 - \frac{1000000 \Delta d_j}{T_0} \right) \right]$$

где  $T_0=298$  К;  $\Delta H_j^{(0)}$  – энтальпия реакции, рассчитанная по следствию закона Гесса при температуре  $T_0=298$  К;  $\Delta a_j, \Delta b_j, \Delta c_j, \Delta d_j$  – изменения коэффициентов температурных зависимостей для  $j$ -ой реакции.

$$\Delta a_j = \sum_{s=1}^{m_{pj}} \alpha_{pjs} a_{pj} - \sum_{t=1}^{m_{rj}} \alpha_{rjs} a_{rj}, \quad (2.18)$$

где  $m_{pj}$  – количество продуктов для  $j$ -ой реакции,  $m_{rj}$  – количество реагентов для  $j$ -ой реакции,  $a_{pj}, a_{rjs}$  – стехиометрические коэффициенты.

Аналогично рассчитываются  $\Delta b_j, \Delta c_j, \Delta d_j$

Локальная интенсивность источника тепла за счёт теплопередачи рассчитывается по формуле:

$$\Delta q^T = k^T (T_{\text{дымовых газов}} - T) \text{ [Дж/(ч} \cdot \text{м}^2\text{)]}, \quad (2.19)$$

где  $k^T$  – коэффициент теплопередачи;  $T_{\text{дымовых газов}}$  – температура дымовых газов в межтрубном пространстве [К]

$$k^T = 3600 k_0^T \quad k_0^T = 50 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}} \quad (\text{взяты из [51]})$$

Система обыкновенных дифференциальных уравнений (СОДУ) дополняется начальными условиями:

$$n_{C_{H_4}}(0) = n_{C_{H_4}}^{(0)}; n_{C_2H_6}(0) = n_{C_2H_6}^{(0)}; n_{C_3H_8}(0) = n_{C_3H_8}^{(0)}; n_{C_4H_{10}}(0) = n_{C_4H_{10}}^{(0)}; n_{C_2H_4}(0) = n_{C_2H_4}^{(0)};$$

$$n_{C_3H_6}(0) = n_{C_3H_6}^{(0)}; n_{C_4H_8}(0) = n_{C_4H_8}^{(0)}; n_{H_2}(0) = n_{H_2}^{(0)}; n_{C_6H_6}(0) = n_{C_6H_6}^{(0)}; n_{C_7H_8}(0) = n_{C_7H_8}^{(0)};$$

$$n_{C_8H_{10}}(0) = n_{C_8H_{10}}^{(0)}; n_{C_{10}H_8}(0) = n_{C_{10}H_8}^{(0)}; N(0) = N^{(0)}; T(0) = T^{(0)}$$

Приняты допущения, что:

Расчётная конверсия сырья

$$X_{сырья}^{расч} = \frac{[(G_{C_3H_8}^{(0)} + G_{C_4H_{10}}^{(0)} + G_{C_4H_8}^{(0)}) - (G_{C_3H_8}^{(вых.расч.)} + G_{C_4H_{10}}^{(вых.расч.)} + G_{C_4H_8}^{(вых.расч.)})]}{G_{C_3H_8}^{(0)} + G_{C_4H_{10}}^{(0)} + G_{C_4H_8}^{(0)}} 100\% \quad (2.20)$$

Расчётная селективность по аренам

$$S_{Ar}^{расч} = \frac{G_{C_6H_6}^{(вых.расч.)} + G_{C_7H_8}^{(вых.расч.)} + G_{C_8H_{10}}^{(вых.расч.)} + G_{C_{10}H_8}^{(вых.расч.)}}{[(G_{C_3H_8}^{(0)} + G_{C_4H_{10}}^{(0)} + G_{C_4H_8}^{(0)}) - (G_{C_3H_8}^{(вых.расч.)} + G_{C_4H_{10}}^{(вых.расч.)} + G_{C_4H_8}^{(вых.расч.)})]} 100\% \quad (2.21)$$

Расчётный выход аренов

$$Y_{Ar}^{расч} = \frac{G_{C_6H_6}^{(вых.расч.)} + G_{C_7H_8}^{(вых.расч.)} + G_{C_8H_{10}}^{(вых.расч.)} + G_{C_{10}H_8}^{(вых.расч.)}}{G_{C_3H_8}^{(0)} + G_{C_4H_{10}}^{(0)} + G_{C_4H_8}^{(0)}} 100\% \quad (2.22)$$

### 2.1.4.3. Реализация математической модели реактора ароматизации лёгких алканов и анализ влияния макрокинетических факторов на результаты процесса

Алгоритм расчёта высокотемпературного трубчатого реактора представлен на рис.2.11.

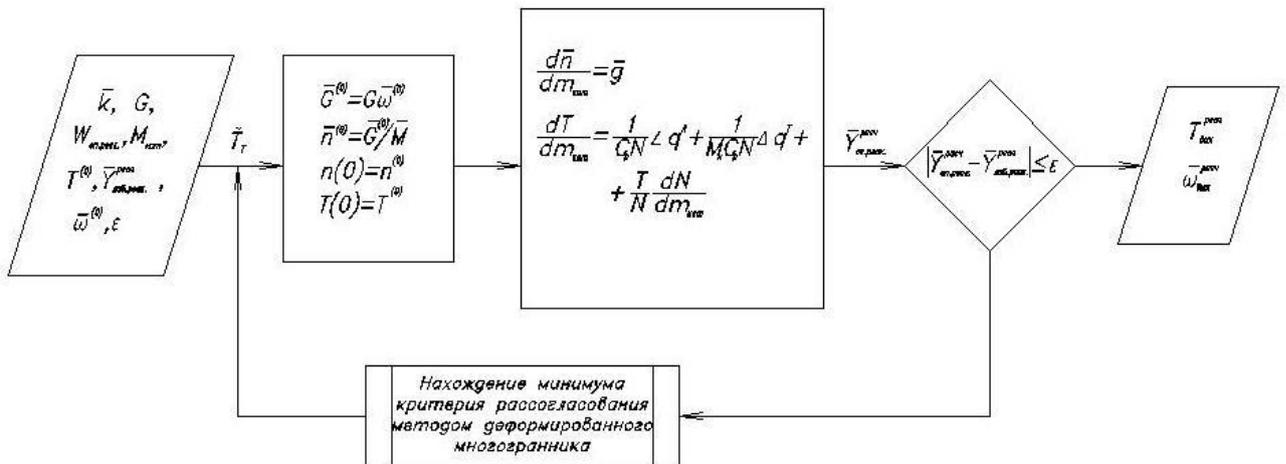


Рисунок 2.11. Блок-схема алгоритма расчета высокотемпературного трубчатого реактора

Для опытного реактора с использованием разработанной математической модели проведён анализ влияния температуры на входе в реактор, температуры дымовых газов в межтрубном пространстве, а также удельного расхода входного потока на суммарное массовое содержание ароматических углеводородов в выходном потоке (см. рис. 2.12-2.14).

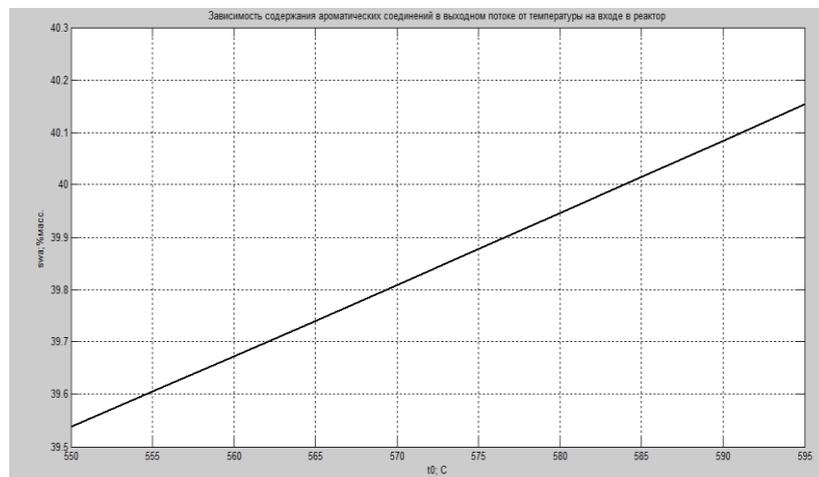


Рисунок 2.12. Зависимость суммарного массового содержания ароматических углеводородов в выходном потоке от температуры на входе в реактор ароматизации

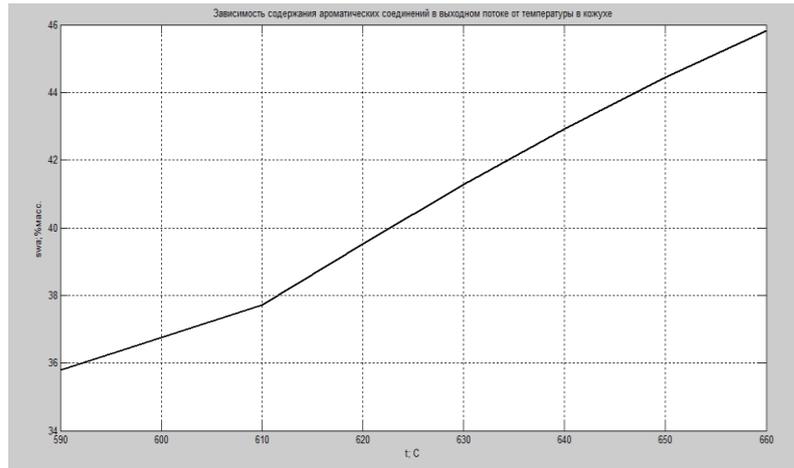


Рисунок 2.13. Зависимость суммарного массового содержания ароматических углеводородов в выходном потоке от температуры дымовых газов в межтрубном пространстве

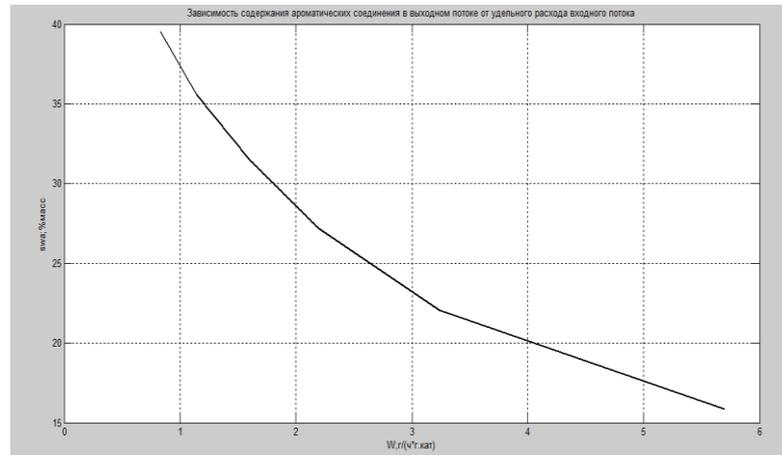


Рисунок 2.14. Зависимость суммарного массового содержания ароматических углеводородов в выходном потоке от удельного расхода входного потока

Как следует из представленных рисунков, при повышении температуры на входе в реактор и температуры дымовых газов в межтрубном пространстве суммарное массовое содержание ароматических углеводородов в выходном потоке возрастает, а при повышении удельного расхода входного потока — уменьшается.

Установлено, что для расчёта опытного реактора при расчёте технологической схемы ароматизации лёгких алканов целесообразно подавать «технический пропан»  $W = 0.83$  г/(ч\*г.кат.),  $t^{(0)} = 600$  °C и  $t_{\text{дымовых газов}} = 615$  °C

(температура дымовых газов в межтрубном пространстве). Результаты расчёта опытного реактора приведены в табл. 2.4.

Конструкционные параметры реактора приведены в приложении. Принято допущение, что во всех трубках катализатор размещён равномерно. Длины трубок (длина каждой трубки) – 0.3 м.

Приведены изменения концентраций компонентов по длине интегрируемого участка на рис. 2.15 и 2.16.

Таблица 2.4. Результаты расчёта реактора ароматизации лёгких алканов

Свойство потока	Входной поток		Выходной поток	
	W; г/(г.кат·ч)	0.83		
G; г/ч	830			
p; бар	1			
t; °C	550		604	
Компонент	г/ч	ω; % масс	г/ч	ω; % масс
<b>CH<sub>4</sub></b>	0	0	199.32	24.01
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	14.46	1.74	45.61	5.50
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	669.27	80.64	111.53	13.44
<b>C<sub>4</sub>H<sub>10</sub></b>	124.16	14.96	52.93	6.38
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	0	0	35.73	4.30
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b>	19.56	2.36	31.74	3.82
<b>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub></b>	2.55	0.31	0.54	0.07
<b>H<sub>2</sub></b>	0	0	24.43	2.94
<b>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></b>	0	0	107.20	12.92
<b>C<sub>7</sub>H<sub>8</sub></b>	0	0	153.59	18.50
<b>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	0	0	26.56	3.20
<b>C<sub>10</sub>H<sub>8</sub></b>	0	0	40.81	4.92
Конверсия сырья; %	75.87			
Селективность по аренам; %	53.05			
Выход аренов; %	40.25			
Средняя тепловая нагрузка; МДж/ч	1.44			
Средняя температура в реакторе t <sub>ср</sub> ; °C	572			

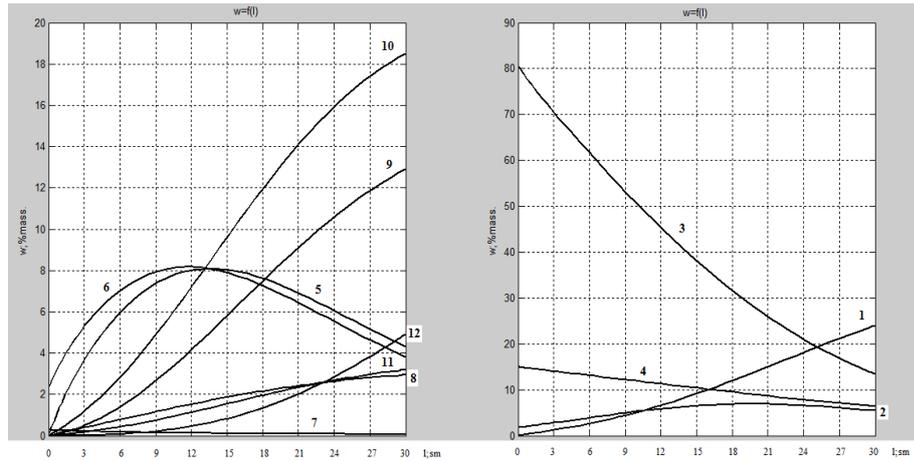


Рисунок 2.15. Изменение концентраций компонентов по длине трубки. 1 – метан, 2 – этан, 3 – пропан, 4 – бутан, 5 – этилен, 6 – пропилен, 7 – бутен, 8 – водород, 9 – бензол, 10 – толуол, 11 – ксилол, 12 – нафталин.

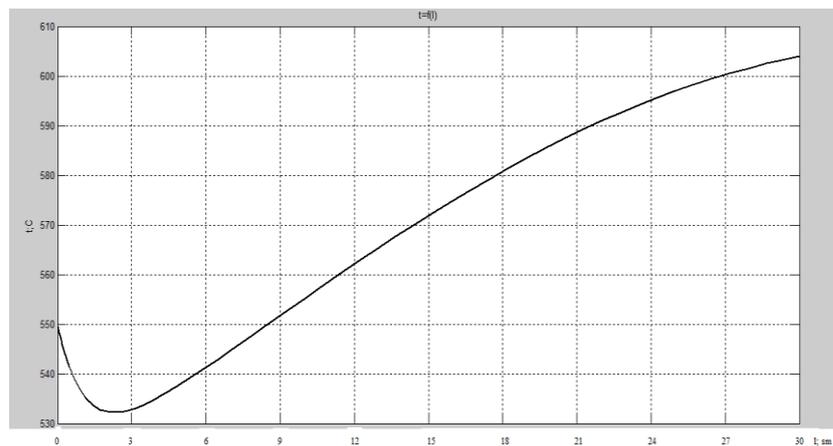


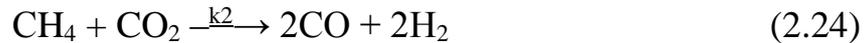
Рисунок 2.16. Изменение температуры по длине трубки

## 2.2. Получение синтез газа из природного газа методом кислородной конверсии.

### 2.2.1. Математическая модель процесса получения синтез-газа

Основные допущения:

- Рассматривается изотермический режим процесса (изотермический реактор);
- Химические реакции при получении синтез-газа протекают в соответствии следующей схемы:



Выражения для выходов продуктов этих реакций можно представить уравнениями:

$$Y_{\text{CO}} = \frac{F_{\text{CO}}}{F_{\text{CH}_4,0}}; Y_{\text{CO}_2} = \frac{F_{\text{CO}_2}}{F_{\text{CH}_4,0}}; Y_{\text{H}_2} = \frac{F_{\text{H}_2}}{2F_{\text{CH}_4,0}}; Y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{F_{\text{H}_2\text{O}}}{2F_{\text{CH}_4,0}} \quad (2.26 - 2.29)$$

где  $Y$  – выход продукта,  $F$  – объёмный (мольный) поток на выходе,  $F_{\text{CH}_4,0}$  – объёмный (мольный) поток исходного метана.

Из материального баланса и уравнений (2.26 – 2.29) следует, что конверсия метана ( $X_A$ ) связана с выходами продуктов соотношением:

$$X_A = Y_{\text{CO}} + Y_{\text{CO}_2} = Y_{\text{H}_2} + Y_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.30)$$

Из-за отсутствия экспериментальных данных по содержанию воды в продуктах реакции, выходы воды рассчитывались по уравнению баланса:

$$Y_{\text{H}_2\text{O}} = Y_{\text{CO}_2} + Y_{\text{H}_2} - Y_{\text{CO}} \quad (2.31)$$

Анализ экспериментальных данных показывает, что для описания кинетических зависимостей достаточно использовать уравнение  $r = k \prod c_{\text{реаг}_1} c_{\text{реаг}_2}$  [52]. Т.к. реакции газофазные, то кинетические уравнения записываются с использованием парциальных давлений компонентов;

- Порядки химических реакций по исходным компонентам равны 1.

$$r_1 = k_1 p_{\text{CH}_4} p_{\text{O}_2} \quad ; r_2 = k_2 p_{\text{CH}_4} p_{\text{CO}_2} \quad ; r_3 = k_3 p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}} \quad ,$$

где  $r_1, r_2, r_3$  – скорости стадий,  $k_1, k_2, k_3$  – константы скоростей стадий,  $p_{\text{CH}_4}, p_{\text{O}_2}, p_{\text{CH}_4}, p_{\text{CO}_2}, p_{\text{H}_2\text{O}}$  – парциальные давления компонентов

- Анализ экспериментальных данных показывает, что  $k_2 = k_3 = k$ ;  $k_1 = a_1 k$

$$k = e^A e^{-\frac{B}{T}} = e^{A-\frac{B}{T}}; k_1 = a e^{A-\frac{B}{T}}; k = \frac{k_1}{a},$$

где  $a$ ,  $A$  и  $B$  – кинетические константы (коэффициенты кинетических уравнений),  $T$  – абсолютная температура,  $e^A = F_F$  – предэкспоненциальный множитель,  $B = \frac{E_A}{R}$ ,  $E_A$  – энергия активации по Аррениусу,  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Парциальные давления компонентов рассчитываются по закону Дальтона.

*Микрокинетика процесса:*

Локальные интенсивности источников компонентов в потоке (скорости реакций по компонентам) рассчитываются по уравнению [53]:

$$\bar{g} = \bar{\alpha} \bar{r} \quad (2.32)$$

где  $\bar{\alpha}$  – матрица стехиометрических коэффициентов.

Для данной схемы реакций уравнение 2.23 записывается:

$$\begin{bmatrix} g_{\text{CH}_4}^R \\ g_{\text{CO}_2}^R \\ g_{\text{CO}}^R \\ g_{\text{H}_2}^R \\ g_{\text{O}_2}^R \\ g_{\text{H}_2\text{O}}^R \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 2 & 1 \\ 0 & 2 & 3 \\ -2 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{bmatrix}$$

Откуда следует:  $g_{\text{CH}_4}^R = -r_1 - r_2 - r_3$ ;  $g_{\text{CO}_2}^R = r_1 - r_2$ ;  $g_{\text{CO}}^R = 2r_2 + r_3$ ;

$$g_{\text{H}_2}^R = 2r_2 + 3r_3; g_{\text{O}_2}^R = -2r_1; g_{\text{H}_2\text{O}}^R = 2r_1 - r_3;$$

Сначала метан горит, протекает реакция 2.23 (реакции 2.24 и 2.25 не идут):

*Микрокинетика процесса:*

$$g_{\text{CH}_4}^R = -r_1; g_{\text{CO}_2}^R = r_1; g_{\text{CO}}^R = 0; g_{\text{H}_2}^R = 0; g_{\text{O}_2}^R = -2r_1; g_{\text{H}_2\text{O}}^R = 2r_1;$$

$$r_1 = k_1 p_{\text{CH}_4} p_{\text{O}_2} \quad k_1 = ae^{A-\frac{B}{T}}$$

При составлении системы уравнений математического описания используется модель идеального вытеснения [53]. Т.к. процесс гетерогенно-каталитический, поэтому уравнения покомпонентного баланса записываются по массе катализатора [54]:

*А) Уравнения покомпонентных балансов:*

$$\frac{dn_i}{dl} = \frac{V^R}{L} g_i^R (i = 1, 2, \dots, m),$$

где  $dl$  – бесконечно малый участок длины трубки,  $dn_i$  – изменение мольного расхода  $i$ -ого компонента,  $L$  – длина трубки (длины трубок),  $V^R$  – объём, занятый катализатором.

$$\text{Домножаем уравнение на } S \quad \frac{dn_i}{Sdl} = \frac{V^R}{SL} g_i^R (i = 1, 2, \dots, m); \quad Sdl = dV; \quad SL = V^R;$$

$$\frac{dn_i}{dV} = g_i^R (i = 1, 2, \dots, m)$$

Число уравнений покомпонентных балансов равно числу компонентов.

*Б) Уравнение общего материального баланса*

$$\frac{dN}{dV} = \sum_{i=1}^m g_i^R$$

где  $dN$  – изменение общего мольного расхода.

$V^R = M_k$ ;  $dV = dm_k$ , где  $M_k$  – масса катализатора (в рассматриваемой задаче  $M_k = 0,1 \text{ г.}$ ),  $dm_k$  – бесконечно малое изменение массы катализатора.

Записав уравнения покомпонентных балансов для каждого компонента, выразив локальные скорости компонентов в потоке через скорости стадий, а скорости стадий выразив через константы скорости и парциальные давления компонентов, получается система уравнений математического описания процесса получения синтез-газа следующего вида:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dm_k} &= -k_1 p_{\text{CH}_4} p_{\text{O}_2}; & \frac{dn_{\text{O}_2}}{dm_k} &= -2k_1 p_{\text{CH}_4} p_{\text{O}_2}; \\ \frac{dn_{\text{CO}_2}}{dm_k} &= k_1 p_{\text{CH}_4} p_{\text{O}_2}; & \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dm_k} &= 2k_1 p_{\text{CH}_4} p_{\text{O}_2}; \\ \frac{dn_{\text{CO}}}{dm_k} &= 0; & \frac{dN}{dm_k} &= 0; \\ \frac{dn_{\text{H}_2}}{dm_k} &= 0; & & \end{aligned} \quad (2.33)$$

где  $k_1 = ae^{A-\frac{B}{T}}$

Парциальные давления компонентов рассчитываются по закону Дальтона.

Система обыкновенных дифференциальных уравнений (2.33) дополняется начальными условиями:

$$\begin{aligned} n_{\text{CH}_4}(0) &= n_{\text{CH}_4}^{(0)}; n_{\text{CO}_2}(0) = n_{\text{CO}_2}^{(0)}; n_{\text{CO}}(0) = n_{\text{CO}}^{(0)}; n_{\text{H}_2}(0) = n_{\text{H}_2}^{(0)}; \\ n_{\text{O}_2}(0) &= n_{\text{O}_2}^{(0)}; n_{\text{H}_2\text{O}}(0) = n_{\text{H}_2\text{O}}^{(0)}; N(0) = N^{(0)}. \end{aligned}$$

Для решения системы уравнений математического описания используется метод Рунге-Кутты 4-ого порядка [55-56].

Принимается допущение, что горение метана прекращается, когда мольная доля кислорода становится равной 0.002.

После того, когда весь кислород израсходовался, идут реакции 2.24 и 2.25.

*Микрокинетика процесса:*

$$g_{\text{CH}_4}^R = -r_2 - r_3, \quad g_{\text{CO}_2}^R = -r_2, \quad g_{\text{CO}}^R = 2r_2 + r_3, \quad g_{\text{H}_2}^R = 2r_2 + 3r_3, \quad g_{\text{O}_2}^R = 0, \quad g_{\text{H}_2\text{O}}^R = -r_3,$$

где  $r_1 = kp_{\text{CH}_4}p_{\text{CO}_2}$ ,  $r_2 = kp_{\text{CH}_4}p_{\text{H}_2\text{O}}$ , а  $k = e^{A-\frac{B}{T}}$ .

*Система уравнений математического описания процесса:*

При составлении системы уравнений математического описания используется модель идеального вытеснения:

*А) Уравнения покомпонентных балансов:*

$$\frac{dn_i}{dl} = \frac{V^R}{L} g_i^R (i = 1, 2, \dots, m)$$

$dl$  – бесконечно малый участок длины трубки,  $dn_i$  – изменение мольного расхода  $i$ -ого компонента,  $L$  – длина трубки (длины трубок),  $V^R$  – объём, занятый катализатором.

Домножаем приведённое выше уравнение на  $S$ :

$$\frac{dn_i}{Sdl} = \frac{V^R}{SL} g_i^R (i = 1, 2, \dots, m); \quad Sdl = dV; \quad SL = V^R; \quad \frac{dn_i}{dV} = g_i^R (i = 1, 2, \dots, m);$$

Число уравнений покомпонентных балансов равно числу компонентов.

*Б) Уравнение общего материального баланса*

$$\frac{dN}{dV} = \sum_{i=1}^m g_i^R,$$

где  $dN$  – изменение общего мольного расхода.

$V^R = M_k$ ;  $dV = dm_k$ ; где  $M_k$  – масса катализатора (в рассматриваемой задаче  $M_k = 0,1$  г.),  $dm_k$  – бесконечно малое изменение массы катализатора.

Записав уравнения покомпонентных балансов для каждого компонента, выразив локальные скорости компонентов в потоке через скорости стадий, а скорости стадий выразив через константы скорости и парциальные давления компонентов получается система уравнений математического описания процесса получения синтез-газа следующего вида:

$$\begin{aligned}
 \frac{dn_{\text{CH}_4}}{dm_k} &= -k(p_{\text{CH}_4}p_{\text{CO}_2} + kp_{\text{CH}_4}p_{\text{H}_2\text{O}}); \\
 \frac{dn_{\text{CO}_2}}{dm_k} &= -kp_{\text{CH}_4}p_{\text{CO}_2}; \\
 \frac{dn_{\text{CO}}}{dm_k} &= k(2p_{\text{CH}_4}p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CH}_4}p_{\text{H}_2\text{O}}); \\
 \frac{dn_{\text{H}_2}}{dm_k} &= k(2p_{\text{CH}_4}p_{\text{CO}_2} + 3p_{\text{CH}_4}p_{\text{H}_2\text{O}}); \\
 \frac{dn_{\text{O}_2}}{dm_k} &= 0; \\
 \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dm_k} &= -kp_{\text{CH}_4}p_{\text{H}_2\text{O}}; \\
 N &= n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}};
 \end{aligned} \tag{2.34}$$

Парциальные давления компонентов рассчитываются по закону Дальтона.

Система обыкновенных дифференциальных уравнений (2.34) дополняется начальными условиями:

$$n_{\text{CH}_4}(0) = n_{\text{CH}_4}^{(1)}; n_{\text{CO}_2}(0) = n_{\text{CO}_2}^{(1)}; n_{\text{CO}}(0) = n_{\text{CO}}^{(1)}; n_{\text{H}_2}(0) = n_{\text{H}_2}^{(1)}; n_{\text{O}_2}(0) = n_{\text{O}_2}^{(1)}; n_{\text{H}_2\text{O}}(0) = n_{\text{H}_2\text{O}}^{(1)}; N(0) = N^{(1)}.$$

Для решения системы уравнений математического описания используется метод Рунге-Кутты 4-ого порядка.

### 2.2.2. Реализация математической модели процесса получения синтез-газа

Для оценки влияния макрокинетических параметров на базе массива экспериментальных данных была взята часть таблицы экспериментов по

окислительным превращениям метана на катализаторе  $\text{NdCaCoO}_4$ , при выполнении которых нет образования углеводородов  $\text{C}_2$  и более высших.

Значения входных переменных (исходных данных для расчёта), были взяты из таблицы экспериментальных данных, экспериментальная селективность  $\text{CO}_2$  пересчитана в выход  $\text{CO}_2$  по уравнению, приведенному ниже:

$$Y_{\text{CO}_2}^{\text{экс}} = S_{\text{CO}_2}^{\text{экс}} \frac{X_{\text{CH}_4}^{\text{экс}}}{100\%} \quad (2.35)$$

Вектор входных переменных:  $\begin{bmatrix} \beta \\ W \\ t \end{bmatrix}$ , где

$\beta$  – мольное соотношение метана и кислорода;  $W$  – объемный расход входного потока, отнесённый к 1г. катализатора, мл/г.кат./час;  $t$  – температура входного потока, °C.

Уравнения для пересчёта исходных данных из таблицы, в исходные данные для решения системы уравнений математического описания:

$$V = \frac{WM_k}{1000000} \quad [\text{л/час}]; \quad (2.36)$$

$$N^{(0)} = \frac{V}{V_M}, \quad \text{где } V_M = 22,4 \text{ л/моль или м}^3/\text{кмоль}$$

Мольные доли компонентов во входном потоке:

$$x_{\text{O}_2}^{(0)} = \frac{1}{\beta + 1}; x_{\text{CH}_4}^{(0)} = 1 - x_{\text{O}_2}^{(0)} \quad (\text{других компонентов во входном потоке нет})$$

Мольные расходы компонентов во входном потоке:

$$n_{\text{CH}_4}^{(0)} = N^{(0)} x_{\text{CH}_4}^{(0)}; n_{\text{O}_2}^{(0)} = N^{(0)} x_{\text{O}_2}^{(0)}$$

Мольные расходы во входном потоке остальных компонентов равны нулю.

Массовые расходы компонентов рассчитываются по уравнению:

$$G_i = n_i M_i \quad (i = 1, 2, \dots, 6) \quad (2.37)$$

где  $M_i$  – молярная масса компонента [г/моль] или [кг/кмоль]

Массовые доли компонентов рассчитываются по уравнению:

$$\omega_i = \frac{G_i}{G} \quad (i = 1, 2, \dots, 6) \quad (2.38)$$

где  $G$  – общий массовый расход  $G = \sum_{i=1}^6 G_i$

При этом конверсия  $\text{CH}_4$ , а также выходы  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  рассчитываются:

$$X_{\text{CH}_4}^{\delta \dot{n}} = \frac{n_{\text{CH}_4}^{(0)} - n_{\text{CH}_4}^{\delta \dot{n}}}{n_{\text{CH}_4}^{(0)}}; Y_{\text{CO}_2}^{\delta \dot{n}} = \frac{n_{\text{CO}_2}^{\delta \dot{n}}}{n_{\text{CH}_4}^{(0)}}; Y_{\text{CO}}^{\delta \dot{n}} = \frac{n_{\text{CO}}^{\delta \dot{n}}}{n_{\text{CH}_4}^{(0)}}; Y_{\text{H}_2}^{\delta \dot{n}} = \frac{n_{\text{H}_2}^{\delta \dot{n}}}{2n_{\text{CH}_4}^{(0)}}$$

Косвенный критерий рассогласования расчётных и экспериментальных данных:

$$S = \sum_{i=1}^{15} [\alpha_1 (X_{\text{CH}_4}^{\text{расч}} - X_{\text{CH}_4}^{\text{эксн}})^2 + \alpha_2 (Y_{\text{CO}_2}^{\text{расч}} - Y_{\text{CO}_2}^{\text{эксн}})^2 + \alpha_3 (Y_{\text{CO}}^{\text{расч}} - Y_{\text{CO}}^{\text{эксн}})^2 + \alpha_4 (Y_{\text{H}_2}^{\text{расч}} - Y_{\text{H}_2}^{\text{эксн}})^2] \quad (2.39),$$

где  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$  – весовые коэффициенты ( $\alpha_1=1, \alpha_2=1, \alpha_3=1, \alpha_4=1$ ).

Прямой критерий рассогласования расчётных и экспериментальных данных:

$$S = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^m \alpha_i (n_i^{\delta \dot{n}} - n_i^{\text{эксн}})^2 \quad (2.40)$$

Таблица 2.6. Результаты экспериментов по окислительным превращениям метана на катализаторе  $\text{NdCaCoO}_4$ , 0,1 г в реакторе №1.

№	$\beta$	W, мл/г/ч	t, °C	Конверсия CH <sub>4</sub> ,%	Выход экспериментальный, %		
					H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
Катализатор $\text{NdCaCoO}_4$							
1	1.8	22500	889	79	59	62	16.59
2	1.8	22500	909	86	71	71	14.62
3	1.9	24107	910	93	82	85	8.37
4	1.9	21774	855	68	52	52	15.64
5	1.9	21774	885	88	80	77	11.44
6	2.4	20225	869	76	77	74	2.28
7	2.8	19708	871	84	70	82	1.68
8	2.9	19565	892	87	73	86	0.87
9	2.7	19355	872	90	71	89	0.9
10	2.5	19926	865	85	83	85	0.85
11	2.8	19636	893	79	77	78	0.8
12	2.7	19708	911	85	81	85	0
13	2.5	20074	923	74	68	72	2.22
14	2.6	20074	936	77	74	75	1.54
15	2.6	20074	957	78	75	77	0.78

Экспериментальные массовые доли компонентов на выходе из реактора были рассчитаны по уравнениям:

$$\omega_{\text{CH}_4}^{\text{эксп.}} = \frac{n_{\text{CH}_4}^{(0)} [1 - 0.01X_{\text{CH}_4}^{\text{эксп.}}] M_{\text{CH}_4}}{G};$$

$$\omega_{\text{CO}_2}^{\text{эксп.}} = \frac{0.01n_{\text{CH}_4}^{(0)} Y_{\text{CO}_2}^{\text{эксп.}} M_{\text{CO}_2}}{G};$$

$$\omega_{\text{CO}}^{\text{эксп.}} = \frac{0.01n_{\text{CH}_4}^{(0)} Y_{\text{CO}}^{\text{эксп.}} M_{\text{CO}}}{G}; \quad (2.41)$$

$$\omega_{H_2}^{экс.} = \frac{0.01n_{CH_4}^{(0)} Y_{H_2}^{экс.} M_{H_2}}{G};$$

где  $\omega_{O_2}^{экс.} = 0$  - кислорода нет в выходном потоке.

Массовая доля паров воды рассчитывается по балансу:

$$\omega_{H_2O}^{экс.} = 1 - [\omega_{CH_4}^{экс.} + \omega_{CO_2}^{экс.} + \omega_{CO}^{экс.} + \omega_{H_2}^{экс.}] \quad (2.42)$$

### 2.2.3. Определение кинетических констант

Экспериментальные значения конверсии  $CH_4$ , а также экспериментальные выходы  $CO_2$ ,  $CO$  и  $H_2$  берутся из таблицы результатов экспериментов (табл. 2.6).

Для нахождения кинетических констант минимизируется критерий рассогласования (2.39, 2.40) с использованием алгоритма многомерной оптимизации (метод деформированного многогранника) пакета MatLAB. Результаты нахождения кинетических констант представлены в табл. 2.7.

Блок-схема алгоритма определения кинетических констант уравнений реакций изображена на рис. 2.1. Для расчета используется косвенный критерий рассогласования.

Анализ экспериментальных данных показал, что необходимо выбрать следующие интервалы изменения кинетических констант:

$$A \in [-1;2]; B \in [16000;24000]; a \in [1;9].$$

С использованием метода сканирования [13',15'] были определены кинетические константы  $A=1.775$ ,  $B=17200$  и  $a=1$  ( $S=6653$ ).

По результатам нахождения кинетических констант установлено, что при различных начальных приближениях найденные кинетические константы практически не отличаются.

Таблица 2.7. Результаты нахождения кинетических констант.

№		Константы			S
		A	B	a	
1	Начальное приближение	-0.95	16500	1.01	86117
	Результаты минимизации прямого критерия	-0.98	16004	7.22	15035
	Минимизации косвенного критерия	1.28	16574	1.75	6723
2	Начальное приближение	1.95	23500	8.99	100219
	Результаты минимизации прямого критерия	-0.96	16000	9	15073
	Результаты минимизации косвенного критерия	2	17337	1.27	6631
3	Начальное приближение	-0.95	23500	8.99	112656
	Результаты минимизации прямого критерия	-1	16007.3	8.80	15052
	Результаты минимизации косвенного критерия	0.89	16000	1	6599
4	Начальное приближение	-0.95	16500	8.99	19815
	Результаты минимизации прямого критерия	-0.82	16000	3.63	15120
	Минимизации косвенного критерия	2	17339	1.18	6601
5	Начальное приближение	1.95	16500	1.05	50582
	Результаты минимизации прямого критерия	-0.78	16000	3.24	15203
	Результаты минимизации косвенного критерия	1.76	17075	1.18	6586

Установлено, что для решения прямой задачи компьютерного моделирования процесса конверсии метана в синтез-газ целесообразно взять следующие кинетические константы – **A=1.76**, **B=17075** и **a=1.18** Критерий рассогласования расчётных и экспериментальных данных **S=6586**.

#### **2.2.4. Кинетическое моделирование процесса получения синтез-газа при найденных кинетических константах**

Результаты кинетического моделирования процесса получения синтез-газа (массовые доли компонентов на выходе из лабораторного реактора) приведены в

табл. 2.8 – 2.10. В этих же таблицах приведены экспериментальные массовые доли компонентов на выходе, рассчитанные по уравнениям 2.41 – 2.42. Изменения концентраций компонентов по массе катализатора, так называемые профили концентраций при найденных кинетических константах  $A=1.76$ ,  $B=17075$  и  $a=1.18$  приведены на рис. 2.17 – 2.19.

Таблица 2.8. Сравнение результатов расчёта свойств выходного потока для экспериментальной точки № 3 с экспериментальными значениями.

Свойство потока			
p; кПа	100		
t; °C	910		
G; г/ч	2.32		
	На входе	На выходе	
$\omega$	Расчётные данные	Расчётные данные при найденных кинетических константах	Экспериментальные данные
CH <sub>4</sub>	0.49	0.05	0.03
CO <sub>2</sub>	0	0.07	0.11
CO	0	0.72	0.72
H <sub>2</sub>	0	0.1	0.1
O <sub>2</sub>	0.51	0	0
H <sub>2</sub> O	0	0.06	0.03

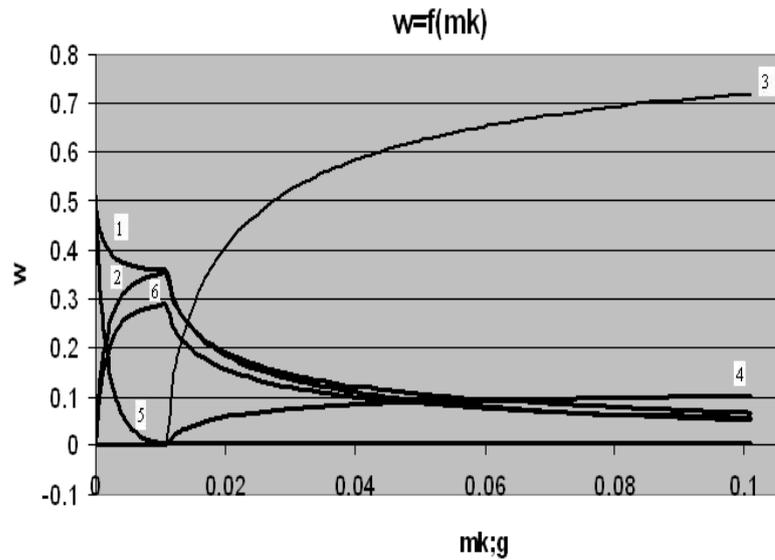


Рисунок 2.17. Изменение массовых долей компонентов по длине трубки (по массе катализатора) для экспериментальной точки № 3 при найденных кинетических константах  $A=1.76$ ,  $B=17075$ ,  $a=1.18$ . 1 – метан, 2 – диоксид углерода, 3 – монооксид углерода, 4 – водород, 5 – кислород, 6 – водяной пар.

Таблица 2.9. Сравнение результатов расчёта свойств выходного потока для экспериментальной точки № 11 с экспериментальными значениями.

Свойство потока			
$p$ ; кПа	100		
$t$ ; °C	893		
$G$ ; г/ч	1.77		
	На входе	На выходе	
$\omega$	Расчётные данные	Расчётные данные при найденных кинетических константах	Экспериментальные данные
$CH_4$	0.58	0.18	0.12
$CO_2$	0	0.01	0.01
$CO$	0	0.7	0.8
$H_2$	0	0.1	0.11
$O_2$	0.42	0	0

H <sub>2</sub> O	0	0.01	0
------------------	---	------	---

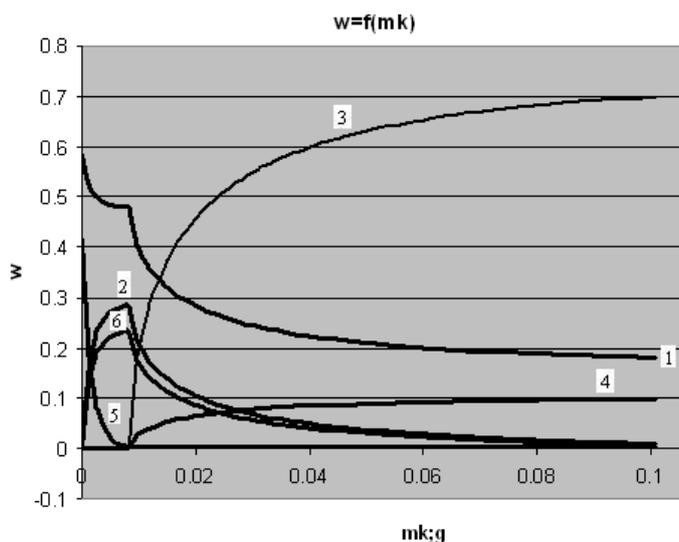


Рисунок 2.18. Изменение массовых долей компонентов по длине трубки (по массе катализатора) для экспериментальной точки № 11 при найденных кинетических константах  $A=1.76$ ,  $B=17075$ ,  $a=1.18$ . 1 – метан, 2 – диоксид углерода, 3 – монооксид углерода, 4 – водород, 5 – кислород, 6 – водяной пар

Таблица 2.10. Сравнение результатов расчёта свойств выходного потока для экспериментальной точки № 15 с экспериментальными значениями.

Свойство потока			
$p$ ; кПа	100		
$t$ ; °C	893		
$G$ ; г/ч	1.77		
	На входе	На выходе	
$\omega$	Расчётные данные	Расчётные данные при найденных кинетических константах	Экспериментальные данные
$CH_4$	0.56	0.11	0.12
$CO_2$	0	0	0.01
$CO$	0	0.78	0.76
$H_2$	0	0.11	0.11
$O_2$	0.44	0	0

H <sub>2</sub> O	0	0	0
------------------	---	---	---

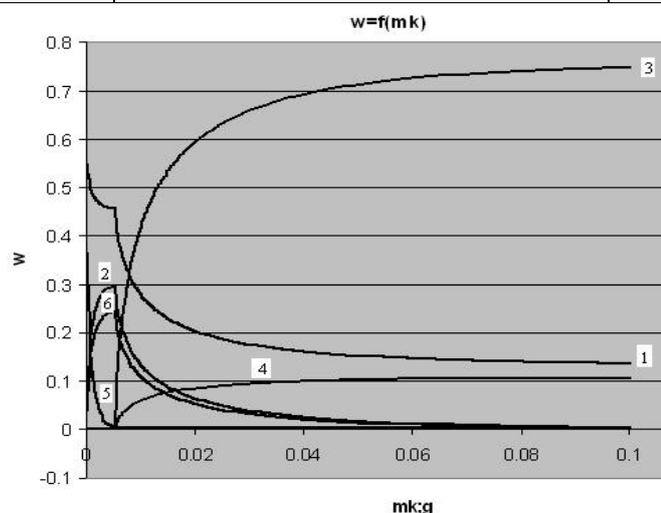


Рисунок 2.19. Изменение массовых долей компонентов по длине трубки (по массе катализатора) для экспериментальной точки № 15 при найденных кинетических константах  $A=1.76$ ,  $B=17075$ ,  $a=1.18$ . 1 – метан, 2 – диоксид углерода, 3 – монооксид углерода, 4 – водород, 5 – кислород, 6 – водяной пар.

### 2.2.5. Анализ влияния макрокинетических факторов на результаты процесса с использованием разработанной модели

С использованием разработанной математической модели процесса получения синтез-газа (при найденных кинетических константах  $A=1.76$ ,  $B=17075$ ,  $a=1.18$ ) проведён анализ влияния скорости подачи сырья в лабораторный реактор, а также температуры в реакторе на конверсию метана (для экспериментальных точек № 1, 8, 15). Результаты проведённых анализов приведены на рис. 2.20 – 2.25.

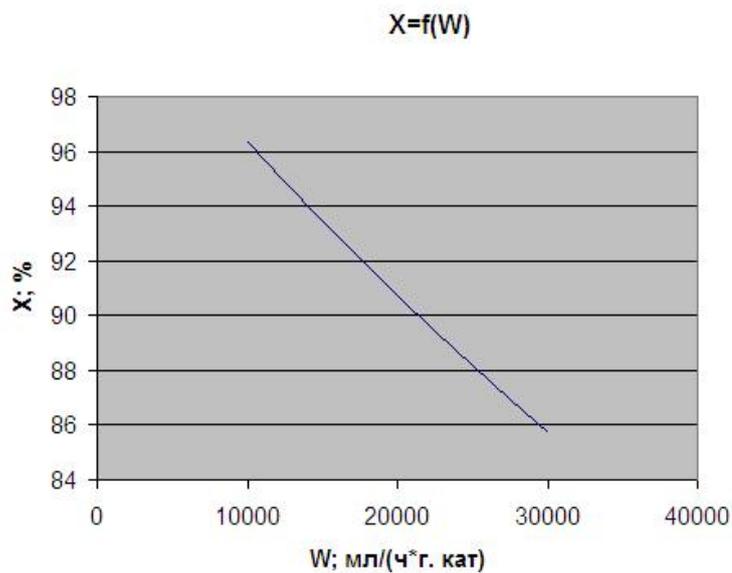


Рисунок 2.20. Анализ влияния скорости подачи сырья на конверсию метана, для экспериментальной точки № 1

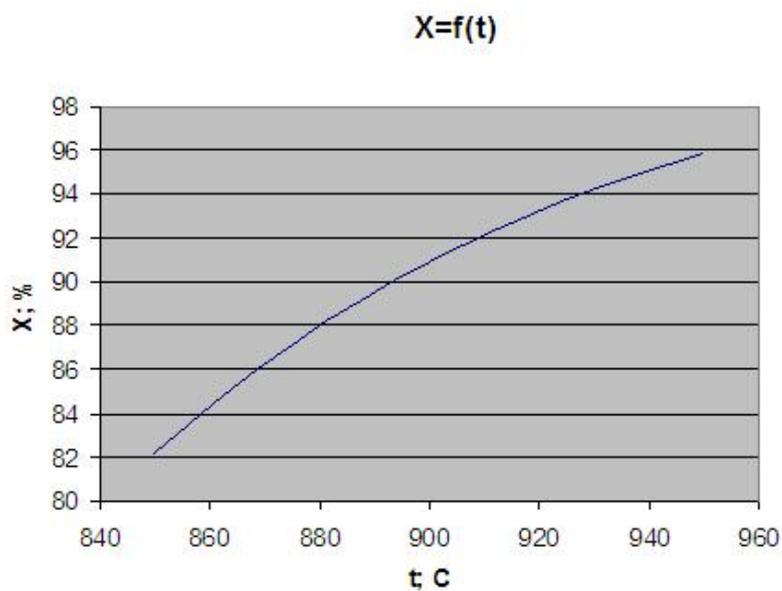


Рисунок 2.21. Анализ влияния температуры в лабораторном реакторе на конверсию метана, для экспериментальной точки № 1

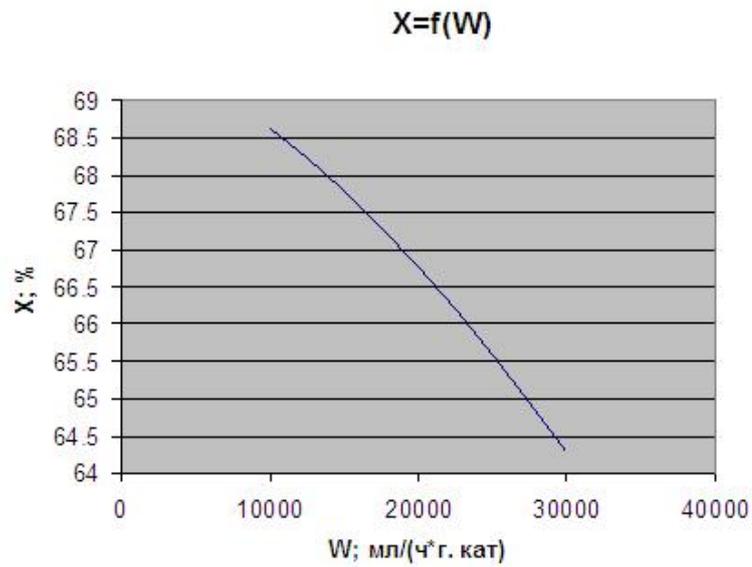


Рисунок 2.22. Анализ влияния скорости подачи сырья на конверсию метана, для экспериментальной точки № 8

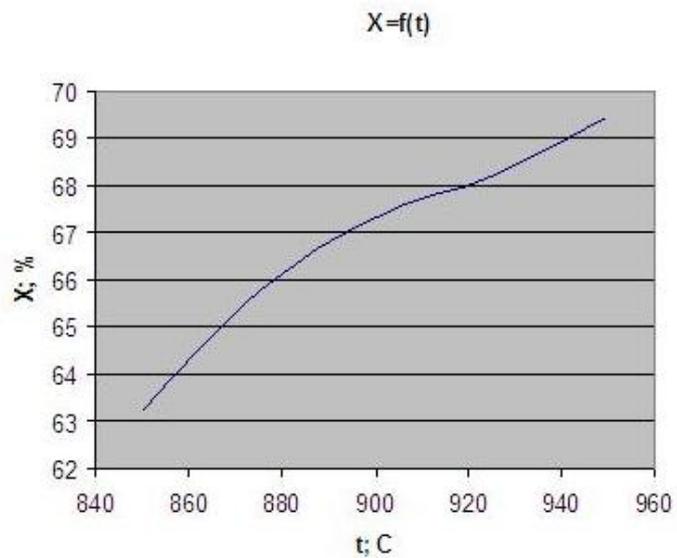


Рисунок 2.23. Анализ влияния температуры в лабораторном реакторе на конверсию метана, для экспериментальной точки № 8

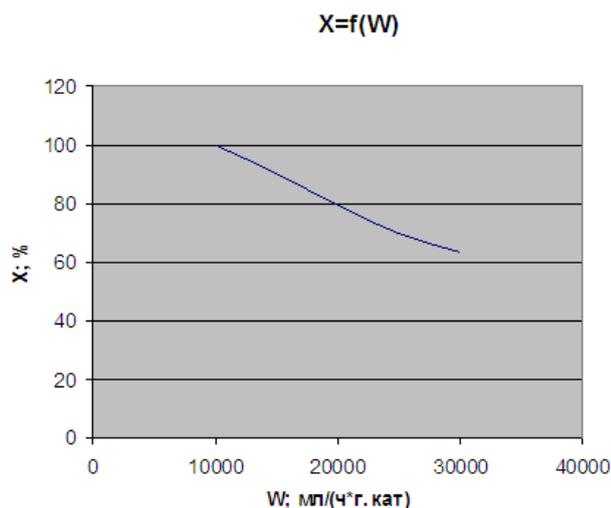


Рисунок 2.24. Анализ влияния скорости подачи сырья на конверсию метана, для экспериментальной точки № 15

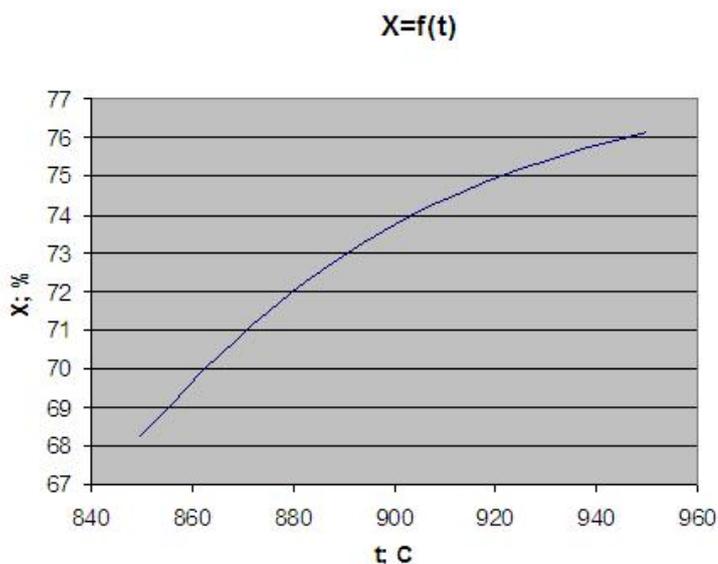


Рисунок 2.25. Анализ влияния температуры в лабораторном реакторе на конверсию метана, для экспериментальной точки № 15

Как видно по рис. 2.20 – 2.25 при повышении скорости подачи сырья в лабораторный реактор конверсия метана уменьшается, а при повышении температуры – возрастает.

## 2.2.6. Расчёт опытного реактора получения синтез-газа

### 2.2.6.1. Математическое описание процесса получения синтез-газа в автотермическом реакторе с тонким слоем катализатора

Основные допущения:

- Рассматривается автотермический режим процесса, при этом тепло экзотермического процесса горения, полностью передаётся для проведения эндотермических процессов углекислотной и паровой конверсии метана;
- Покомпонентные балансы представлены моделями идеального вытеснения;
- Тепловые балансы представлены моделями идеального смешения;
- Температуры в зоне горения и в зоне конверсии равны.

Задаётся начальное приближение по температуре в реакторе. Сначала метан горит, протекает реакция (2.23), а реакции (2.24) и (2.25) не идут.

Уравнения (2.33) дополняются уравнением материального баланса:

$$N^{(0)}C_p^{(0)}T^{(0)} - NC_{pl}^{cp}T + M_k^R \Delta q_{cp}^R + Q_{zop} = 0,$$

где  $M_k^R$  – масса катализатора, на которой протекает горение метана.

Теплоёмкость реакционной смеси рассчитывается по уравнению:

$$C_p = C_{pCH_4}^{ind} x_{CH_4} + C_{pCO_2}^{ind} x_{CO_2} + C_{pCO}^{ind} x_{CO} + C_{pH_2}^{ind} x_{H_2} + C_{pO_2}^{ind} x_{O_2} + C_{pH_2O}^{ind} x_{H_2O}$$

$$C_{pi}^{cp} = \frac{1}{j} \sum_{u=1}^j \sum_{i=1}^m C_{pi} x_i,$$

где  $j$  – номер шага интегрирования, на котором закончился кислород (молярная доля кислорода меньше 0.002).

Индивидуальные теплоёмкости компонентов рассчитываются по полиномиальному уравнению теплоёмкости:

$$C_{pCH_4}^{ind} = R(a_{CH_4} + \frac{b_{CH_4}}{1000}T + \frac{c_{CH_4}}{1000000}T^2 + \frac{100000d_{CH_4}}{T^2});$$

$$C_{pCO_2}^{ind} = R(a_{CO_2} + \frac{b_{CO_2}}{1000}T + \frac{c_{CO_2}}{1000000}T^2 + \frac{100000d_{CO_2}}{T^2});$$

$$C_{pCO}^{ind} = R(a_{CO} + \frac{b_{CO}}{1000}T + \frac{c_{CO}}{1000000}T^2 + \frac{100000d_{CO}}{T^2});$$

$$C_{pH_2}^{ind} = R(a_{H_2} + \frac{b_{H_2}}{1000}T + \frac{c_{H_2}}{1000000}T^2 + \frac{100000d_{H_2}}{T^2});$$

$$C_{pO_2}^{ind} = R(a_{O_2} + \frac{b_{O_2}}{1000}T + \frac{c_{O_2}}{1000000}T^2 + \frac{100000d_{O_2}}{T^2});$$

$$C_{pH_2O}^{ind} = R(a_{H_2O} + \frac{b_{H_2O}}{1000}T + \frac{c_{H_2O}}{1000000}T^2 + \frac{100000d_{H_2O}}{T^2});$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $R=8.31$  Дж/моль\*К или кДж/кмоль\*К).

Коэффициенты уравнений температурных зависимостей теплоемкостей берутся из справочника. Локальная интенсивность источника тепла за счёт химической реакции:

$$\Delta q^R = -\Delta H_1^R k_1 p_{CH_4} p_{O_2} \quad \Delta q_{cpl}^R = \frac{1}{j} \sum_{u=1}^j \Delta q_u^R,$$

где  $\Delta H_1^R$  – энтальпия реакции, рассчитанная по следствию закона Гесса [кДж/кмоль].

$$\Delta H_1^{(0)} = \Delta_f H_{CO_2}^{(0)} + 2\Delta_f H_{H_2O}^{(0)} - 2\Delta_f H_{O_2}^{(0)} - \Delta_f H_{CH_4}^{(0)}$$

$\Delta_f H_{CO_2}^{(0)}, \Delta_f H_{H_2O}^{(0)}, \Delta_f H_{CH_4}^{(0)}$  – энтальпии образования, компонентов при 298К (из справочника).

$$\Delta H_1^R = \Delta H_1^{(0)} + R[(\Delta a_1 T + \frac{\Delta b_1}{2000} T^2 + \frac{\Delta c_1}{3000000} T^3 - \frac{1000000 \Delta d_1}{T}) - (\Delta a_1 T_0 + \frac{\Delta b_1}{2000} T_0^2 + \frac{\Delta c_1}{3000000} T_0^3 - \frac{1000000 \Delta d_1}{T_0})]$$

где  $T_0=298$  К.

Изменения коэффициентов  $\Delta a_1, \Delta b_1, \Delta c_1, \Delta d_1$  рассчитываются по уравнениям:

$$\Delta a_1 = a_{CO_2} + 2a_{H_2O} - 2a_{O_2} - a_{CH_4}$$

$$\Delta b_1 = b_{CO_2} + 2b_{H_2O} - 2b_{O_2} - b_{CH_4}$$

$$\Delta c_1 = c_{CO_2} + 2c_{H_2O} - 2c_{O_2} - c_{CH_4}$$

$$\Delta d_1 = d_{CO_2} + 2d_{H_2O} - 2d_{O_2} - d_{CH_4}$$

Дополнительные условия для СОДУ:

$$n_{CH_4}(0) = n_{CH_4}^{(0)}; n_{CO_2}(0) = n_{CO_2}^{(0)}; n_{CO}(0) = n_{CO}^{(0)}; n_{H_2}(0) = n_{H_2}^{(0)}; n_{O_2}(0) = n_{O_2}^{(0)}; n_{H_2O}(0) = n_{H_2O}^{(0)}; N(0) = N^{(0)}.$$

По уравнению теплового баланса определяется тепло, которое отводится из зоны горения  $Q_{гор} = NC_p^{cp} T - N^{(0)} C_p^{(0)} T^{(0)} - M_k \Delta q_{cp}^R$ , и передаётся для проведения углекислотной и паровой конверсии  $Q_{конв} = -Q_{гор}$ .

После того, как весь кислород израсходовался, идут реакции (2.24) и (2.25).

Уравнения (2.34) дополняются уравнением материального баланса:

$$N^{(0)} C_{pI}^{cp} T - N C_{pII}^{cp} T + (M_k - M_k^R) \Delta q_{cpII}^R + Q_{конв} = 0$$

Теплоёмкость рассчитывается по уравнению:

$$C_{pII}^{cp} = \frac{1}{n-j} \sum_{u=1}^{n-j} \sum_{i=1}^m C_{pi} x_i, \text{ где } n - \text{общее число разбиений.}$$

$$\Delta q^R = (-\Delta H_2^R) k_2 p_{CH_4} p_{CO_2} + (-\Delta H_3^R) k_3 p_{CH_4} p_{H_2O}$$

$$\Delta q_{cpII}^R = \frac{1}{n-j} \sum_{u=1}^{n-j} \Delta q_u^R,$$

где  $\Delta H_2^R$ ,  $\Delta H_3^R$  – энтальпии реакций (2.24) и (2.25), рассчитанные по следствию закона Гесса [кДж/кмоль].

$$\Delta H_2^{(0)} = 2\Delta_f H_{H_2}^{(0)} + 2\Delta_f H_{CO}^{(0)} - \Delta_f H_{CO_2}^{(0)} - \Delta_f H_{CH_4}^{(0)}$$

$$\Delta H_3^{(0)} = \Delta_f H_{CO}^{(0)} + 3\Delta_f H_{H_2}^{(0)} - \Delta_f H_{H_2O}^{(0)} - \Delta_f H_{CH_4}^{(0)},$$

где  $\Delta_f H_{CO_2}^{(0)}$ ,  $\Delta_f H_{H_2O}^{(0)}$ ,  $\Delta_f H_{CO}^{(0)}$ ,  $\Delta_f H_{CH_4}^{(0)}$  – энтальпии образования, компонентов при 298К (из справочника).

$$\Delta H_2^R = \Delta H_2^{(0)} + R\left[\left(\Delta a_2 T + \frac{\Delta b_2}{2000} T^2 + \frac{\Delta c_2}{3000000} T^3 - \frac{100000 \Delta d_2}{T}\right) - \left(\Delta a_2 T_0 + \frac{\Delta b_2}{2000} T_0^2 + \frac{\Delta c_2}{3000000} T_0^3 - \frac{100000 \Delta d_2}{T_0}\right)\right]$$

$$\Delta H_3^R = \Delta H_3^{(0)} + R\left[\left(\Delta a_3 T + \frac{\Delta b_3}{2000} T^2 + \frac{\Delta c_3}{3000000} T^3 - \frac{100000 \Delta d_3}{T}\right) - \left(\Delta a_3 T_0 + \frac{\Delta b_3}{2000} T_0^2 + \frac{\Delta c_3}{3000000} T_0^3 - \frac{100000 \Delta d_3}{T_0}\right)\right]$$

Изменения коэффициентов  $\Delta a_2, \Delta b_2, \Delta c_2, \Delta d_2$  и  $\Delta a_3, \Delta b_3, \Delta c_3, \Delta d_3$

рассчитываются по уравнениям:

$$\Delta a_2 = 2a_{CO} + 2a_{H_2} - a_{CO_2} - a_{CH_4}$$

$$\Delta a_3 = a_{CO} + 3a_{H_2} - a_{H_2O} - a_{CH_4}$$

$$\Delta b_2 = 2b_{CO} + 2b_{H_2} - b_{CO_2} - b_{CH_4}$$

$$\Delta b_3 = b_{CO} + 3b_{H_2} - b_{H_2O} - b_{CH_4}$$

$$\Delta c_2 = 2c_{CO} + 2c_{H_2} - c_{CO_2} - c_{CH_4}$$

$$\Delta c_3 = c_{CO} + 3c_{H_2} - c_{H_2O} - c_{CH_4}$$

$$\Delta d_2 = 2d_{CO} + 2d_{H_2} - d_{CO_2} - d_{CH_4}$$

$$\Delta d_3 = d_{CO} + 3d_{H_2} - d_{H_2O} - d_{CH_4}$$

Система обыкновенных дифференциальных уравнений (СОДУ) дополняется начальными условиями:

$$n_{CH_4}(0) = n_{CH_4}^{(1)}; n_{CO_2}(0) = n_{CO_2}^{(1)}; n_{CO}(0) = n_{CO}^{(1)}; n_{H_2}(0) = n_{H_2}^{(1)}; n_{O_2}(0) = n_{O_2}^{(1)}; n_{H_2O}(0) = n_{H_2O}^{(1)}; N(0) = N^{(1)}.$$

Для решения системы уравнений математического описания используется метод Рунге-Кутты 4-ого порядка.

Решив системы уравнений математического описания, определяются следующие расчётные значения выходных переменных:

$$n_{\text{CH}_4}(M_k); n_{\text{CO}_2}(M_k); n_{\text{CO}}(M_k); n_{\text{H}_2}(M_k); n_{\text{O}_2}(M_k); n_{\text{H}_2\text{O}}(M_k); N(M_k)$$

Температура в реакторе  $T$  определяется нахождением нуля функции  $f = N^{(0)}C_{pI}^{cp}T - NC_{pII}^{cp}T + (M_k - M_k^R)\Delta q_{cpII}^R + Q_{\text{конв}}$  методом половинного деления.

Блок-схема алгоритма расчёта изображена «диск»-реактора представлена на рис.2.26.

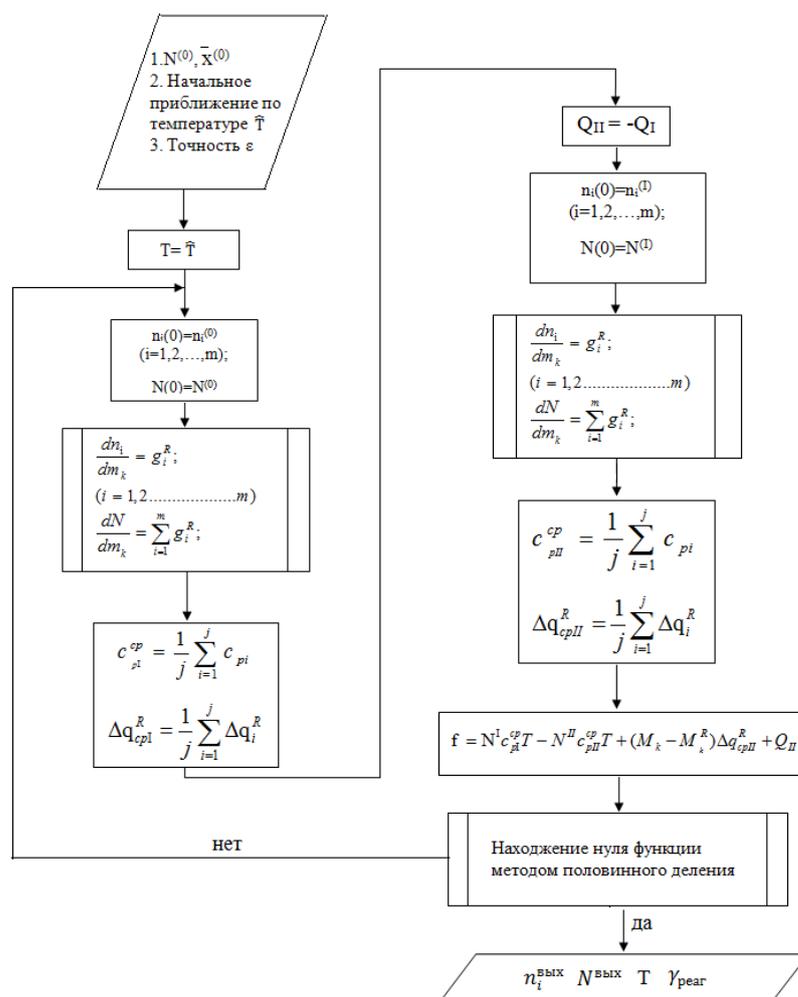


Рисунок 2.26. Блок-схема алгоритма расчёта «диск»-реактора.

### 2.2.6.2. Реализация компьютерной модели автотермического реактора с тонким слоем катализатора

Исходные данные для расчёта:

Кинетические константы –  $A=2$ ,  $B=17345$  и  $a=1.29$ ;

Масса катализатора –  $M_k = 1000$  г.

Предлагаемая модель процесса получения синтез-газа реализована при моделировании полной технологической схемы узла получения синтез-газа. Поэтому параметры входного потока в реактор определены после выполнения расчетов камеры сгорания и теплообменников.

Реализовано 4 различных варианта расчёта при подаче на технологическую схему (разные мольные соотношения метан/кислород). Для каждого варианта расчёта приведены изменения концентраций компонентов по длине интегрируемого участка.

Диаметр «диска» – 0.25 м, радиус «диска» – 0.125 м, площадь «диска» – 0.05 м<sup>2</sup>, объём интегрируемого участка, равный 1 мм, занимает 0.0005 м<sup>3</sup> или 50 мл. Учитывая, что насыпная плотность катализатора 1 мл/г, соответственно 50 г. кат – 1 мм и 1000 г. кат. – 20 мм.

Вариант № 1 (мольное соотношение метан/кислород при подаче на технологическую схему  $\beta=1.75$ ).

Результаты расчёта реактора представлены в табл. 2.10. Изменения концентраций по толщине «диска» (по массе катализатора) приведены на рис. 2.27.

Таблица 2.11. Результаты расчёта «диск»-реактора

	Входной поток	Выходной поток
$p$ ; кПа	100	
$t$ ; °С	489	901
$N$ ; кмоль/ч	0.98	1.76
$x_i$		
CH <sub>4</sub>	0.62	0.03
CO <sub>2</sub>	0.01	0.03
CO	–	0.29
H <sub>2</sub>	–	0.59
O <sub>2</sub>	0.34	0
H <sub>2</sub> O	0.03	0.06
Q <sub>Г</sub> ; МДж/ч	-101	
$X_{CH_4}$ ; %	91	

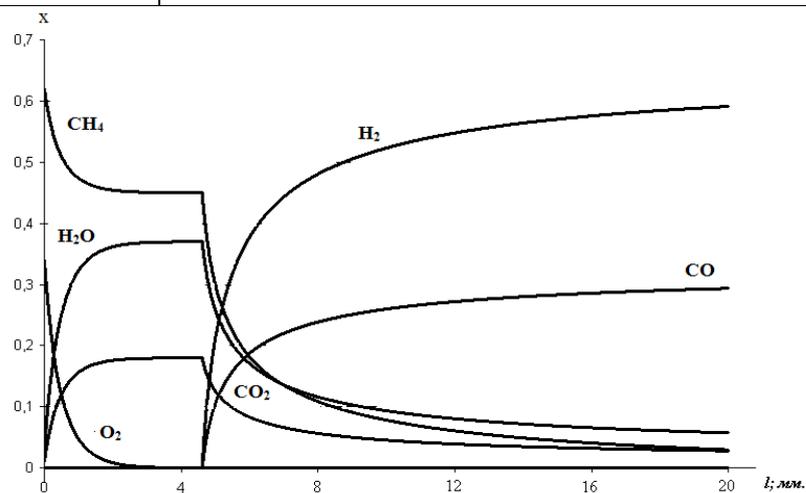


Рисунок 2.27. Изменение концентраций компонентов (в мольных долях) по толщине «диска»

Вариант № 2 (мольное соотношение метан кислород при подаче на технологическую схему  $\beta = 1.8$ ).

Результаты расчёта реактора представлены в табл. 2.11. Изменения концентраций по толщине «диска» (по массе катализатора) приведены на рис.2.28.

Таблица 2.11. Результаты расчёта «диск»-реактора

	Входной поток	Выходной поток
$p$ ; кПа	100	
$t$ ; °C	489	883
$N$ ; кмоль/ч	0.98	1.73
$x_i$		
CH <sub>4</sub>	0.63	0.05
CO <sub>2</sub>	0.01	0.03
CO	–	0.29
H <sub>2</sub>	–	0.58
O <sub>2</sub>	0.33	0
H <sub>2</sub> O	0.03	0.06
$Q_I$ ; МДж/ч	-98.39	
$X_{CH_4}$ ; %	87	

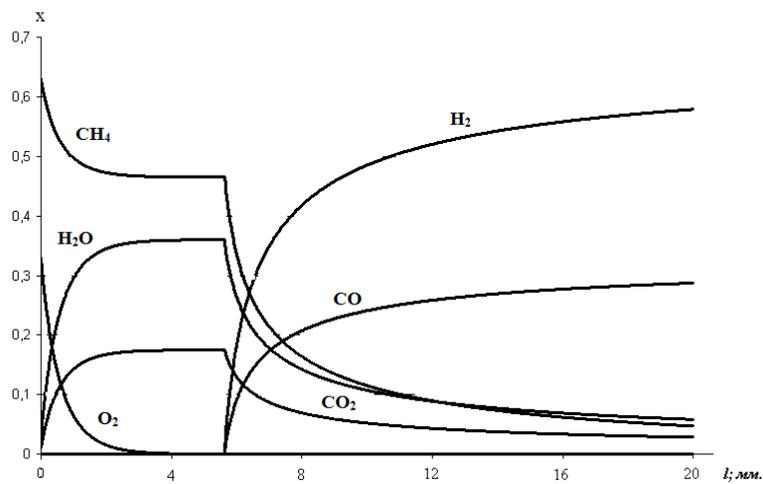


Рисунок 2.28. Изменение концентраций компонентов (в мольных долях) по толщине «диска».

Вариант № 3 (мольное соотношение метан кислород при подаче на технологическую схему  $\beta = 2$ ).

Результаты расчёта реактора представлены в табл. 2.1. Изменения концентраций по толщине «диска» (по массе катализатора) приведены на рис.2.29.

Таблица 2.12. Результаты расчёта «диск»-реактора

	Входной поток	Выходной поток
$p$ ; кПа	100	
$t$ ; °С	489	859
$N$ ; кмоль/ч	0.98	1.67
$x_i$		
CH <sub>4</sub>	0.65	0.08
CO <sub>2</sub>	0.01	0.03
CO	–	0.27
H <sub>2</sub>	–	0.55
O <sub>2</sub>	0.31	0
H <sub>2</sub> O	0.03	0.06
$Q_I$ ; МДж/ч	-92	
$X_{CH_4}$ ; %	78	

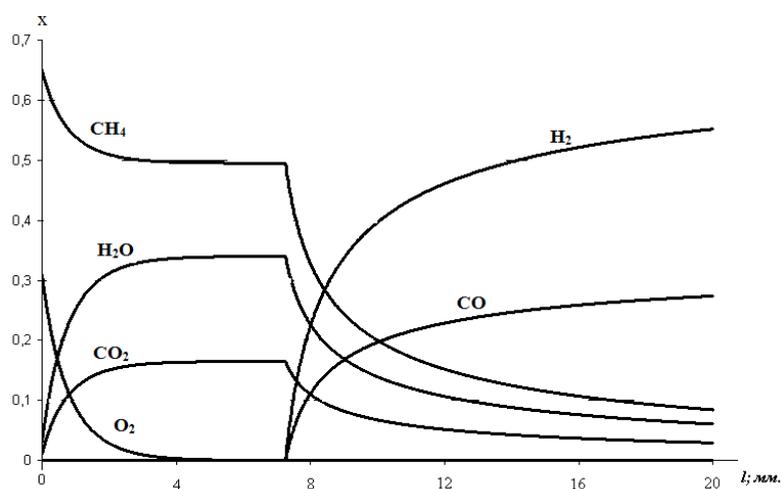


Рисунок 2.29. Изменение концентраций компонентов (в мольных долях) по толщине «диска»

Вариант № 4 (мольное соотношение метан кислород при подаче на технологическую схему  $\beta = 2.2$ ).

Результаты расчёта реактора представлены в табл. 2.13. Изменения концентраций по толщине «диска» (по массе катализатора) приведены на рис.2.30.

Таблица 2.13. Результаты расчёта «диск»-реактора

	Входной поток	Выходной поток
$p$ ; кПа	100	
$t$ ; °С	489	842
$N$ ; кмоль/ч	0.98	1.61
$x_i$		
CH <sub>4</sub>	0.67	0.12
CO <sub>2</sub>	0.01	0.03
CO	–	0.26
H <sub>2</sub>	–	0.52
O <sub>2</sub>	0.29	0
H <sub>2</sub> O	0.03	0.06
Q <sub>I</sub> ; МДж/ч	-85.14	
$X_{CH_4}$ ; %	70	

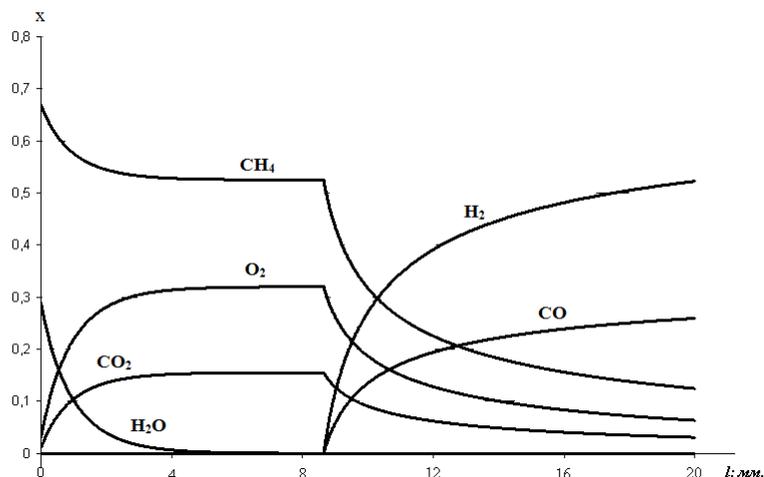


Рисунок 2.30. Изменение концентраций компонентов (в мольных долях) по толщине «диска»

Как следует из представленных табл. 2.10 - 2.13 и рис. 2.27 - 2.30, сначала протекает реакция горения метана – уменьшается мольная доля CH<sub>4</sub> и O<sub>2</sub>, образуются H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>, а в точках, в которых заканчивается кислород далее протекают реакции углекислотной и паровой конверсии метана – уменьшается мольная доля H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>, образуются H<sub>2</sub> и CO.

На основе анализа данных о пожаро- и взрывоопасности смеси, содержащей метан и кислород, при подаче метана и кислорода в технологическую схему получения синтез-газа целесообразно использовать соотношение  $\beta = 2.2$  (выбрать вариант № 4).

Таким образом, разработанный алгоритм обеспечивает удовлетворительную сходимость и приводит к получению физически обоснованных результатов.

Отличительной особенностью этого метода являются:

- 1) псевдогомогенное описание процессов на катализаторе;
- 2) скорость химической реакции может быть описана любым кинетическим уравнением, учитывающим особенности гетерогенно-каталитических процессов;

- 3) температура в зоне протекания экзотермических реакций равна температуре в зоне протекания эндотермических реакций, что возможно из-за тонкого слоя катализатора;
- 4) тепло, отводимое из зоны протекания экзотермических реакций, передается в зону протекания эндотермических реакций с коэффициентом, учитывающим потери тепла в окружающую среду;
- 5) покомпонентные балансы уравнений математического описания в зонах экзотермических и эндотермических реакций описываются моделями идеального вытеснения, а тепловые балансы – моделями идеального смешения.

### 2.2.6.3. Анализ влияния макрокинетических факторов для опытного реактора получения синтез-газа с использованием разработанной математической модели

Для опытного реактора с использованием разработанной математической модели проведён анализ влияния температуры на входе в реактор, а также объёмного расхода входного потока на конверсию метана (рис. 2.31, 2.32)

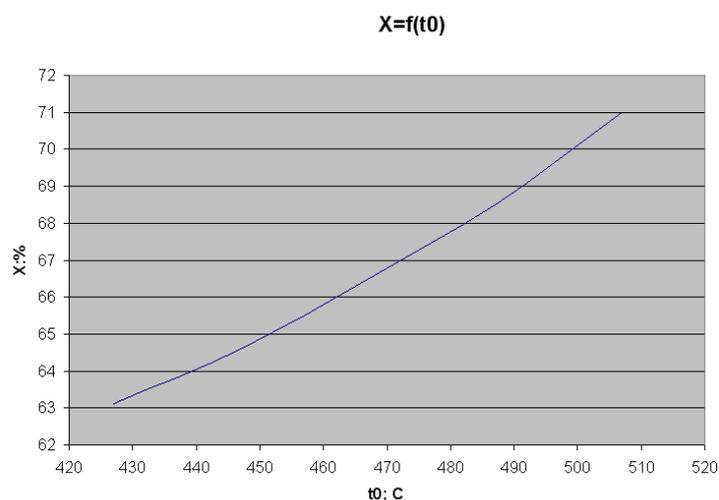


Рисунок 2.31. Зависимость конверсии метана от температуры на входе в «диск»-реактор

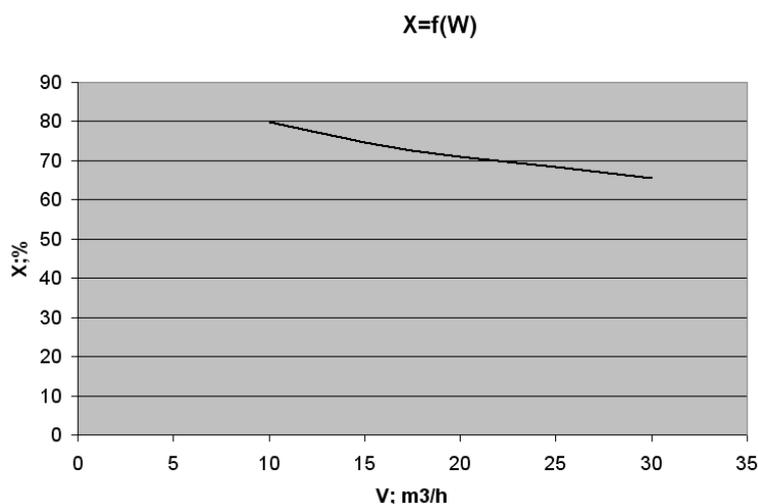


Рисунок 2.32. Зависимость конверсии метана от объёмного расходе входного потока, подаваемого в «диск»-реактор.

Как следует из представленных рисунков, при повышении температуры на входе в реактор конверсия метана возрастает (при этом при реализации опытной опытно-промышленной и промышленной установки необходимо учитывать, что температура на входе в реактор не должна превышать температуру воспламенения), а при повышении объёмного расхода входного потока конверсия метана уменьшается.

### **2.3. Процедура совместного использования системы компьютерной математики и пакета моделирующих программ**

На рисунке 2.33 представлена процедура совместного использования СКМ и ПМП для моделирования химических реакторов с газофазными гетерогенно-каталитическими реакциями с последующим включением данных моделей в модели сложных химических производств.

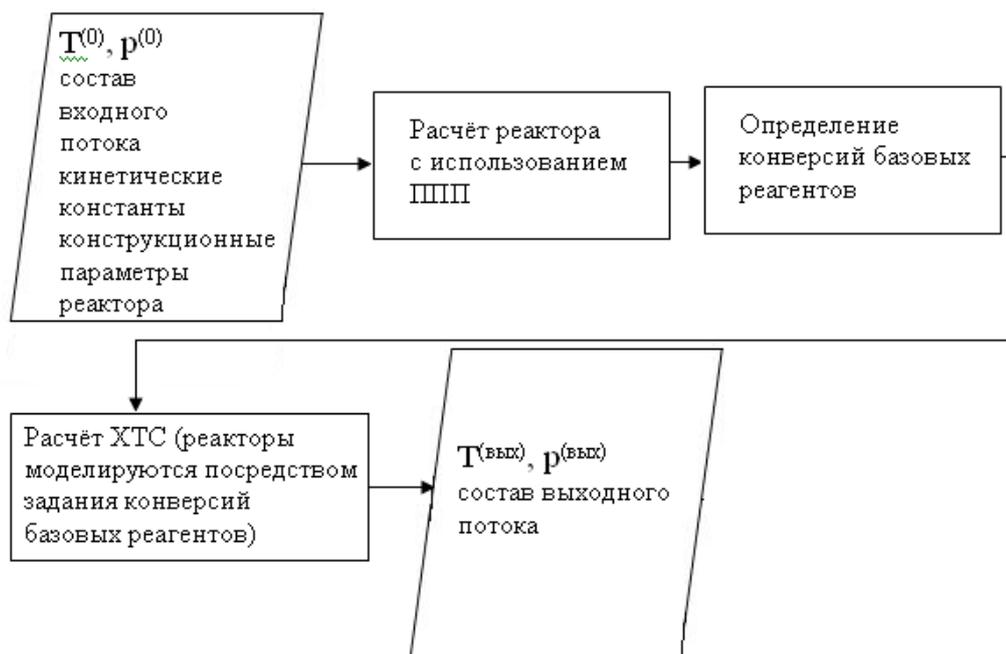


Рисунок 2.33. Блок-схема процедуры стыковки СКМ и ПМП при моделировании химических реакторов с газофазными гетеро-каталитическими реакциями.

По материалам главы 2 были опубликованы работы [57 – 65].

### **3. Моделирование технологической схемы ароматизации легких алканов**

Технологическая схема ароматизации легких алканов состоит из 3-х узлов: реакторного узла, узла сепарации и узла разделения. В работе проводилось моделирование каждого узла.

#### **3.1. Моделирование реакторного узла технологической схемы ароматизации лёгких алканов.**

В реактор ароматизации лёгких алканов через теплообменник-рекуператор и теплообменник-подогреватель (рис.3.1) подаётся газовая смесь, содержащая, в основном, пропан и бутан ( $V= 0.41 \text{ м}^3/\text{ч}$ ;  $G=830 \text{ г/ч}$ ). В камеру сгорания подаются горючая смесь (содержит, в основном, пропан и бутан)  $V=4.15 \text{ м}^3/\text{ч}$  и воздух  $V_{\text{возд}}= 115 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Требуется подавать на сжигание такие объёмные расходы горючей смеси, а также воздуха в камеру сжигания, чтобы обеспечить среднюю температуру дымовых газов в межтрубном пространстве реактора ароматизации –  $615 \text{ }^\circ\text{C}$ . Это обеспечивается регулированием расхода дымовых газов, подаваемых в реактор. Также необходимо обеспечить, чтобы температура на входе в реактор  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  и на выходе из реактора  $604 \text{ }^\circ\text{C}$ . Пропан и бутан подаются из баллона. Также возможно использование магистральной линии (при наличии в выбранном месте строительства).

Технологическая схема ароматизации лёгких алканов промоделирована с использованием комплекса программ ChemCad (рис. 3.1).

Реактор ароматизации (модуль 1 на рис. 3.1) моделируется модулями реакторов 1 и 2 (рис. 3.2). Поток дымовых газов в межтрубном пространстве реактора моделируется модулем 16 (рис. 3.2), при этом средняя температура в межтрубном пространстве –  $615 \text{ }^\circ\text{C}$ . Процесс теплопередачи из межтрубного пространства в трубки моделируется модулем статического контроллера 15 (рис.

3.2), который передаёт суммарную тепловую нагрузку двух модулей реакторов модулю теплообменника 16 с учётом знака (рис. 3.2).

Камера сгорания моделируется модулем реактора 9 (рис. 3.1). Конверсии всех горючих реагентов в газовой смеси равны 1.

Процедура комбинирования стандартных расчётных модулей комплекса программ ChemCAD для моделирования химических реакторов изложена в [66].

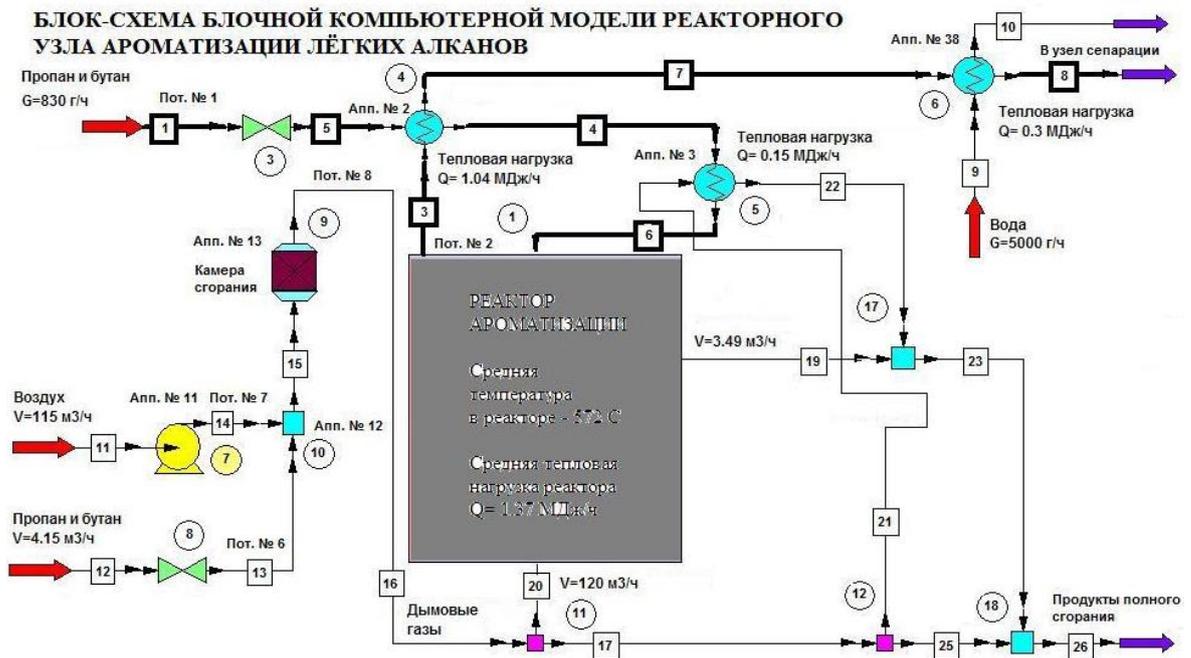


Рисунок 3.1. Технологическая схема реакторного узла ароматизации лёгких алканов, реализованная в среде комплекса программ ChemCAD. 1, 9 – модули реакторов, 3, 8 – модули вентиляей, 4, 5, 6 – модули теплообменников, 10, 17 – модули смесителей, 11, 12 – модули делителей потоков.

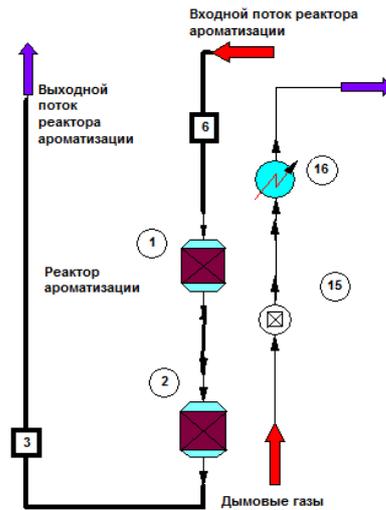


Рисунок 3.2. Комбинация стандартных расчётных модулей, посредством которых моделируется реактор ароматизации. 1, 2 – модули реакторов, 16 – модуль теплообменника, 15 – модуль статического контроллера

Результаты компьютерного моделирования реакторного узла ароматизации приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Результаты рассчитанных потоков реакторного узла

№ потока	1 (Пот. № 1)			
Температура; °С	20			
Давление; атм	1			
Общий мольный расход; моль/ч	18.3			
Общий массовый расход; г/ч	830			
Объёмный расход потока; нм <sup>3</sup> /ч	0.41			
Компонент	Мольный расход компонента; моль/ч	Массовый расход компонента; г/ч	Мольная доля компонента; % моль	Массовая доля компонента; % масс.
СН <sub>4</sub>	0	0	0	0
С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub>	0.48	14.46	2.63	1.74
С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub>	15.18	669.27	82.92	80.64
С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub>	2.14	124.16	11.67	14.96
С <sub>2</sub> Н <sub>4</sub>	0	0	0	0
С <sub>3</sub> Н <sub>6</sub>	0.47	19.56	2.54	2.36
С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub>	0.05	2.55	0.25	0.31
Н <sub>2</sub>	0	0	0	0
С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub>	0	0	0	0
С <sub>7</sub> Н <sub>8</sub>	0	0	0	0
С <sub>6</sub> Н <sub>4</sub> (СН <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	0	0	0
С <sub>10</sub> Н <sub>8</sub>	0	0	0	0

Продолжение таблицы 3.1

№ потока	4			
Температура; °С	500			
Давление; атм	1			
Общий мольный расход; моль/ч	18.3			
Общий массовый расход; г/ч	830			
Объёмный расход потока; нм <sup>3</sup> /ч	0.41			
Компонент	Мольный расход компонента; моль/ч	Массовый расход компонента; г/ч	Мольная доля компонента; % моль	Массовая доля компонента; % масс.
СН <sub>4</sub>	0	0	0	0
С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub>	0.48	14.46	2.63	1.74
С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub>	15.18	669.27	82.92	80.64
С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub>	2.14	124.16	11.67	14.96
С <sub>2</sub> Н <sub>4</sub>	0	0	0	0
С <sub>3</sub> Н <sub>6</sub>	0.47	19.56	2.54	2.36
С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub>	0.05	2.55	0.25	0.31
Н <sub>2</sub>	0	0	0	0
С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub>	0	0	0	0
С <sub>7</sub> Н <sub>8</sub>	0	0	0	0
С <sub>6</sub> Н <sub>4</sub> (СН <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	0	0	0
С <sub>10</sub> Н <sub>8</sub>	0	0	0	0

Продолжение таблицы 3.1

№ потока	6 (входной поток в реактор)			
Температура; °С	550			
Давление; атм	1			
Общий мольный расход; моль/ч	18.3			
Общий массовый расход; г/ч	830			
Объёмный расход потока; нм <sup>3</sup> /ч	0.41			
Компонент	Мольный расход компонента; моль/ч	Массовый расход компонента; г/ч	Мольная доля компонента; % моль	Массовая доля компонента; % масс.
СН <sub>4</sub>	0	0	0	0
С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub>	0.48	14.46	2.63	1.74
С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub>	15.18	669.27	82.92	80.64
С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub>	2.14	124.16	11.67	14.96
С <sub>2</sub> Н <sub>4</sub>	0	0	0	0
С <sub>3</sub> Н <sub>6</sub>	0.47	19.56	2.54	2.36
С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub>	0.05	2.55	0.25	0.31
Н <sub>2</sub>	0	0	0	0
С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub>	0	0	0	0
С <sub>7</sub> Н <sub>8</sub>	0	0	0	0
С <sub>6</sub> Н <sub>4</sub> (СН <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	0	0	0
С <sub>10</sub> Н <sub>8</sub>	0	0	0	0

Продолжение таблицы 3.1

№ потока	3 – выходной поток реактора (Пот. № 2)			
Температура; °С	604			
Давление; атм	1			
Общий мольный расход; моль/ч	35.30			
Общий массовый расход; г/ч	830			
Объёмный расход потока; нм <sup>3</sup> /ч	0.79			
Компонент	Мольный расход компонента; моль/ч	Массовый расход компонента; г/ч	Мольная доля компонента; % моль	Массовая доля компонента; % масс.
СН <sub>4</sub>	12.46	199.32	35.29	24.01
С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub>	1.52	45.61	4.31	5.50
С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub>	2.53	111.53	7.18	13.44
С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub>	0.91	52.93	2.59	6.38
С <sub>2</sub> Н <sub>4</sub>	1.28	35.73	3.62	4.30
С <sub>3</sub> Н <sub>6</sub>	0.76	31.74	2.14	3.82
С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub>	0.01	0.54	0.03	0.07
Н <sub>2</sub>	12.22	24.43	34.61	2.94
С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub>	1.37	107.20	3.89	12.92
С <sub>7</sub> Н <sub>8</sub>	1.68	153.59	4.73	18.50
С <sub>6</sub> Н <sub>4</sub> (СН <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.25	26.56	0.71	3.20
С <sub>10</sub> Н <sub>8</sub>	0.32	40.81	0.9	4.92

Продолжение таблицы 3.1

№ потока	7			
Температура; °С	211			
Давление; атм	1			
Общий мольный расход; моль/ч	35.30			
Общий массовый расход; г/ч	830			
Объёмный расход потока; нм <sup>3</sup> /ч	0.79			
Компонент	Мольный расход компонента; моль/ч	Массовый расход компонента; г/ч	Мольная доля компонента; % моль	Массовая доля компонента; % масс.
СН <sub>4</sub>	12.46	199.32	35.29	24.01
С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub>	1.52	45.61	4.31	5.50
С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub>	2.53	111.53	7.18	13.44
С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub>	0.91	52.93	2.59	6.38
С <sub>2</sub> Н <sub>4</sub>	1.28	35.73	3.62	4.30
С <sub>3</sub> Н <sub>6</sub>	0.76	31.74	2.14	3.82
С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub>	0.01	0.54	0.03	0.07
Н <sub>2</sub>	12.22	24.43	34.61	2.94
С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub>	1.37	107.20	3.89	12.92
С <sub>7</sub> Н <sub>8</sub>	1.68	153.59	4.73	18.50
С <sub>6</sub> Н <sub>4</sub> (СН <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.25	26.56	0.71	3.20
С <sub>10</sub> Н <sub>8</sub>	0.32	40.81	0.9	4.92

Продолжение таблицы 3.1

№ потока	8			
Температура; °С	50			
Давление; атм	1			
Общий мольный расход; моль/ч	35.30			
Общий массовый расход; г/ч	830			
Объёмный расход потока; нм <sup>3</sup> /ч	0.79			
Компонент	Мольный расход компонента; моль/ч	Массовый расход компонента; г/ч	Мольная доля компонента; % моль	Массовая доля компонента; % масс.
СН <sub>4</sub>	12.46	199.32	35.29	24.01
С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub>	1.52	45.61	4.31	5.50
С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub>	2.53	111.53	7.18	13.44
С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub>	0.91	52.93	2.59	6.38
С <sub>2</sub> Н <sub>4</sub>	1.28	35.73	3.62	4.30
С <sub>3</sub> Н <sub>6</sub>	0.76	31.74	2.14	3.82
С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub>	0.01	0.54	0.03	0.07
Н <sub>2</sub>	12.22	24.43	34.61	2.94
С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub>	1.37	107.20	3.89	12.92
С <sub>7</sub> Н <sub>8</sub>	1.68	153.59	4.73	18.50
С <sub>6</sub> Н <sub>4</sub> (СН <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.25	26.56	0.71	3.20
С <sub>10</sub> Н <sub>8</sub>	0.32	40.81	0.9	4.92

### 3.2. Моделирование узла сепарации технологической схемы ароматизации лёгких алканов

Технологическая схема узла сепарации, промоделированная с использованием комплекса программ ChemCAD, изображена на рис. 3.3.

Сначала паро-газовый поток охлаждается, а затем частично конденсируется. Первый сепаратор моделируется стандартным модулем фазового сепаратора комплекса программ ChemCAD. Жидкий выходной поток первого сепаратора сначала подогревается, а затем частично испаряется. Второй сепаратор моделируется стандартным модулем фазового сепаратора комплекса программ ChemCAD. Из узла сепарации смесь жидких углеводородов направляется в ёмкость, а оттуда на ректификацию.

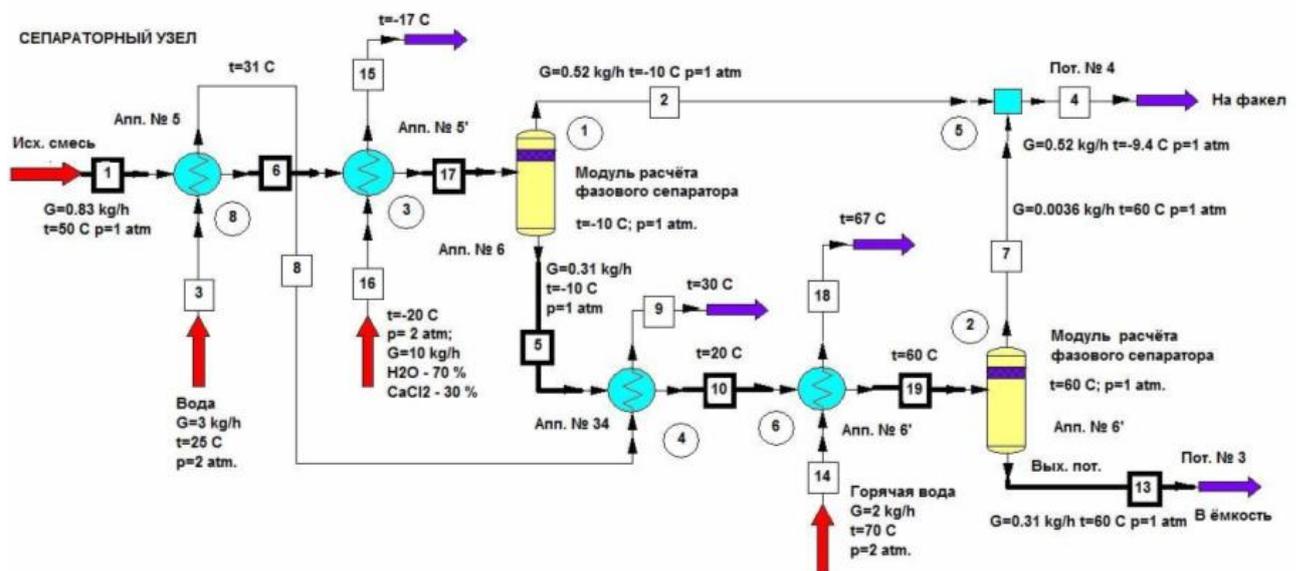


Рисунок 3.3. Технологическая схема узла сепарации, реализованная в среде комплекса программ ChemCAD. 1, 2 – модули сепараторов, 3, 4, 6, 8 – модули теплообменников, 5 – модуль смесителя

Результаты компьютерного моделирования узла сепарации приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2. Результаты рассчитанных потоков узла сепарации

№ потока	1 (входной поток в узел сепарации)		17 (входной поток в первый сепаратор)	
	$t; ^\circ\text{C}$	50		-10
$p; \text{атм}$	1		1	
Доля пара	1		0.9	
$G; \text{г/ч}$	830		830	
$V_{\text{пар.пот.}}; \text{нл/ч}$	790		790	
$V_{\text{жидг. пот.}}; \text{л/ч}$	-		-	
Компонент	$G_i; \text{г/ч}$	$\omega_i; \% \text{ масс.}$	$G_i; \text{г/ч}$	$\omega_i; \% \text{ масс.}$
$\text{C}_2\text{H}_6$	45.61	5.50	45.61	5.50
$\text{C}_3\text{H}_8$	111.53	13.44	111.53	13.44
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	52.93	6.38	52.93	6.38
$\text{C}_2\text{H}_4$	35.73	4.30	35.73	4.30
$\text{C}_3\text{H}_6$	31.74	3.82	31.74	3.82
$\text{C}_4\text{H}_8$	0.54	0.07	0.54	0.07
$\text{H}_2$	24.43	2.94	24.43	2.94
$\text{C}_6\text{H}_6$	107.20	12.92	107.20	12.92
$\text{C}_7\text{H}_8$	153.59	18.50	153.59	18.50
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	26.56	3.20	26.56	3.20
$\text{C}_{10}\text{H}_8$	40.81	4.92	40.81	4.92
$\text{C}_2\text{H}_4$	35.73	4.30	35.73	4.30
$\text{C}_3\text{H}_8$	111.53	13.44	111.53	13.44
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	52.93	6.38	52.93	6.38
$\text{C}_2\text{H}_6$	45.61	5.50	45.61	5.50
$\text{C}_6\text{H}_6$	107.20	12.92	107.20	12.92
$\text{C}_7\text{H}_8$	153.59	18.50	153.59	18.50
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	26.56	3.20	26.56	3.20
$\text{C}_{10}\text{H}_8$	40.81	4.92	40.81	4.92

Продолжение таблицы 3.2

№ потока	5 (жидкий выходной поток из первого сепаратора)		2 (паровой выходной поток из первого сепаратора)	
	t; °C	-10		-10
p; атм	1		1	
Доля пара	0		1	
G; г/ч	313.79		516.21	
V <sup>пар.пот.</sup> ; л/ч	-		709	
V <sup>жидг. пот.</sup> ; л/ч	358		-	
Компонент	G <sub>i</sub> ; г/ч	ω <sub>i</sub> ; % масс.	G <sub>i</sub> ; г/ч	ω <sub>i</sub> ; % масс.
CH <sub>4</sub>	0.09	0.03	199.23	38.60
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.23	0.07	45.38	8.79
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.65	0.84	108.88	21.09
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	5.59	1.78	47.33	9.17
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.11	0.04	35.62	6.90
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.66	0.21	31.08	6.02
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0.07	0.02	0.47	0.09
H <sub>2</sub>	0	0	24.43	4.73
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	89.97	28.67	17.23	3.34
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	147.31	46.95	6.27	1.21
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	26.30	8.38	0.26	0.05
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	40.80	13	0	0

Продолжение таблицы 3.2

№ потока	10		19 (входной поток во второй сепаратор)	
t; °C	20		60	
p; атм	1		1	
Доля пара	0		0.02	
G; г/ч	313.79		313.79	
V <sup>пар.пот.</sup> ; л/ч	-		-	
V <sup>жидг. пот.</sup> ; л/ч	358		358	
Компонент	G <sub>i</sub> ; г/ч	ω <sub>i</sub> ; % масс.	G <sub>i</sub> ; г/ч	ω <sub>i</sub> ; % масс.
CH <sub>4</sub>	0.09	0.03	0.09	0.03
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.23	0.07	0.23	0.07
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.65	0.84	2.65	0.84
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	5.59	1.78	5.59	1.78
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.11	0.04	0.11	0.04
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.66	0.21	0.66	0.21
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0.07	0.02	0.07	0.02
H <sub>2</sub>	0	0	0	0
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	89.97	28.67	89.97	28.67
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	147.31	46.95	147.31	46.95
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	26.30	8.38	26.30	8.38
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	40.80	13	40.80	13

Продолжение таблицы 3.2

№ потока	13 (жидкий выходной поток из второго сепаратора)		7 (паровой выходной поток из второго сепаратора )	
t; °C	60		60	
p; атм	1		1	
Доля пара	0		1	
G; г/ч	310.21		3.58	
V <sup>пар.пот.</sup> ; л/ч	-		1.5	
V <sup>жидг. пот.</sup> ; л/ч	352		-	
Компонент	G <sub>i</sub> ; г/ч	ω <sub>i</sub> ; % масс.	G <sub>i</sub> ; г/ч	ω <sub>i</sub> ; % масс.
CH <sub>4</sub>	0	0	0.08	2.26
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.09	0.03	0.13	3.65
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.82	0.59	0.83	23.23
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	4.86	1.57	0.74	20.60
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.04	0.01	0.07	1.97
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.44	0.14	0.22	6.20
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0.060	0.02	0.01	0.23
H <sub>2</sub>	0	0	0	0
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	89.01	28.71	0.92	25.76
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	146.78	47.32	0.54	15
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	26.27	8.47	0.04	0.99
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	40.80	13.15	0	0

## Продолжение таблицы 3.2

№ потока	4 (паровой выходной поток из отделения сепарации «на факел»)	
t; °C	-9.4	
p; атм	1	
Доля пара	1	
G; г/ч	520	
V <sup>пар.пот.</sup> ; нл/ч	710	
V <sup>жидг. пот.</sup> ; л/ч	-	
Компонент	G <sub>i</sub> ; г/ч	ω <sub>i</sub> ; % масс.
CH <sub>4</sub>	199.31	38.34
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	45.51	8.76
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	109.71	21.11
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	48.07	9.25
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	35.69	6.87
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	31.30	6.02
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0.48	0.09
H <sub>2</sub>	24.43	4.7
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	18.15	3.49
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	6.81	1.31
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.30	0.06
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	0	0

### 3.3. Моделирование узла разделения технологической схемы ароматизации лёгких алканов

С помощью программного пакета ChemCAD было промоделировано пять технологических схем ректификации [67] многокомпонентной смеси бутан – бензол - ксилол – толуол – нафталин, с целью определения наилучшей структуры схемы.

Все схемы состоят из четырех последовательно соединенных колонн, представляющих собой модуль строгого расчета ректификации TOWER. Для расчета процесса применяется специальный алгоритм inside/out потарельчатого моделирования. Все схемы взяты при одинаковых условиях.

Состав исходной смеси:

$G$ , кг/ч	10 000
$V_{\text{жид. пот.}}$ , м <sup>3</sup> /ч	11,3731
Компонент	$\omega_i$ ; % масс.
$C_4H_{10}$	2
$C_6H_6$	30
$C_6H_4(CH_3)_2$	43
$C_7H_8$	15
$C_{10}H_8$	10

Остальными компонентами пренебрегаем, т.к. их содержание очень мало.

### Технологическая схема №1

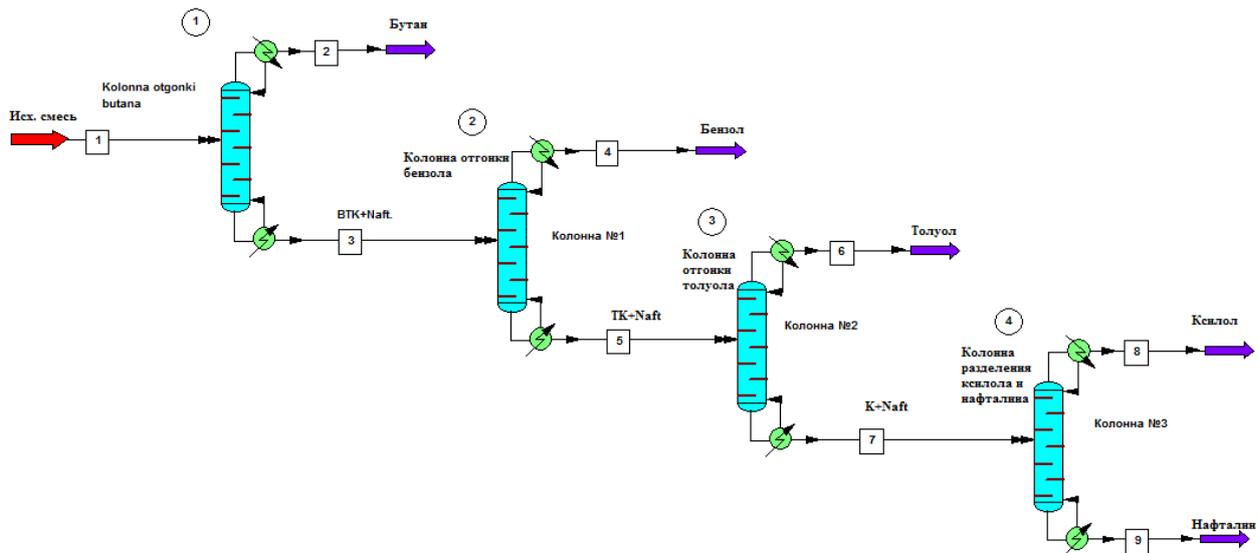


Рисунок 3.4. Технологическая схема ректификации смеси ароматических углеводородов, реализованная в среде комплекса программ ChemCAD. 1, 2, 3, 4 –модули колонн.

### Описание технологического процесса.

Жидкостной поток смеси поступает в первую колонну, в которой от него отделяется бутан в виде газового потока (поток №2) и поступает в конденсатор в верхней части колонны. Остальная смесь в виде жидкостного потока (поток №3) проходит через кипятильник колонны №1 и поступает в колонну № 2, где от смеси отделяется бензол, так же в виде газа. Он конденсируется проходя через конденсатор в верхней части колонны. Затем смесь, подогретая в кипятильнике колонны № 2, поступает в колонну № 3 (поток № 5), в этой колонне происходит отделение толуола, который направляется в верхнюю часть колонны в газообразном состоянии и проходит через конденсатор. Оставшаяся смесь ксилола и нафталина поступает в четвертую колонну, где разделяется на два потока: газообразный ксилол (поток №8) и жидкий нафталин (поток №9)

### Технологическая схема №2

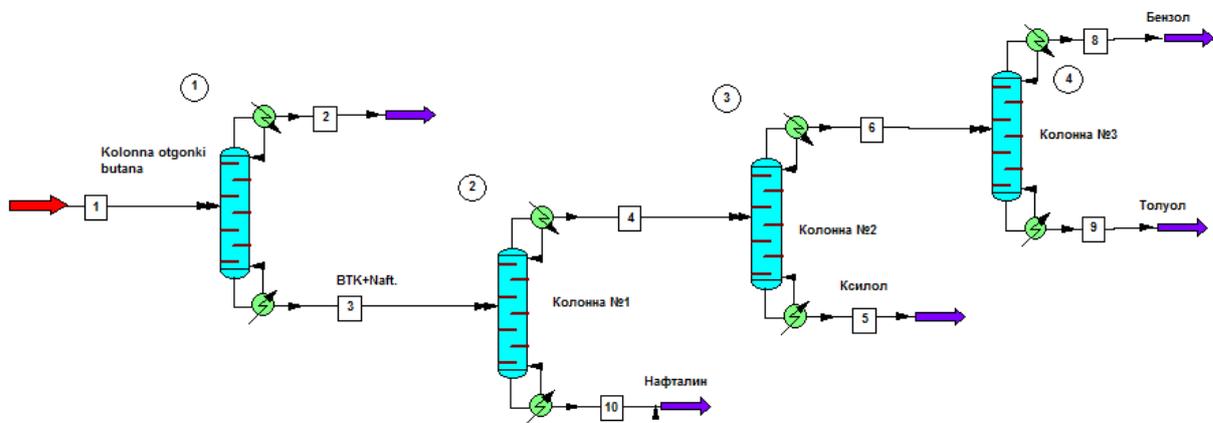


Рисунок 3.5. Технологическая схема ректификации смеси ароматических углеводородов, реализованная в среде комплекса программ ChemCad.. 1, 2, 3, 4 –модули колонн.

### Описание технологического процесса

Жидкостной поток смеси поступает в первую колонну, в которой от него отделяется бутан в виде газового потока (поток №2) и поступает в конденсатор в

верхней части колонны. Остальная смесь в виде жидкостного потока (поток №3) проходит через кипятильник колонны №1 и поступает в колонну № 2, где смесь разделяется на два потока: нафталин в жидком виде поступает в нижнюю часть колонны (поток № 10) и смесь бензол-толуол-ксилол (поток № 4), которая в газообразном виде поступает в верхнюю часть колонны и проходит через конденсатор. В колонне №3 от нее отделяется жидкий ксилол и поступает в нижнюю часть колонны (поток №5). Смесь бензол-толуол проходит через конденсатор третьей колонны и поступает в четвертую. В ней происходит разделение смеси на газообразный бензол (поток № 8), проходящий через конденсатор в верхней части колонны, и жидкостной поток толуола (№9), поступающий вниз колонны.

### Технологическая схема №3

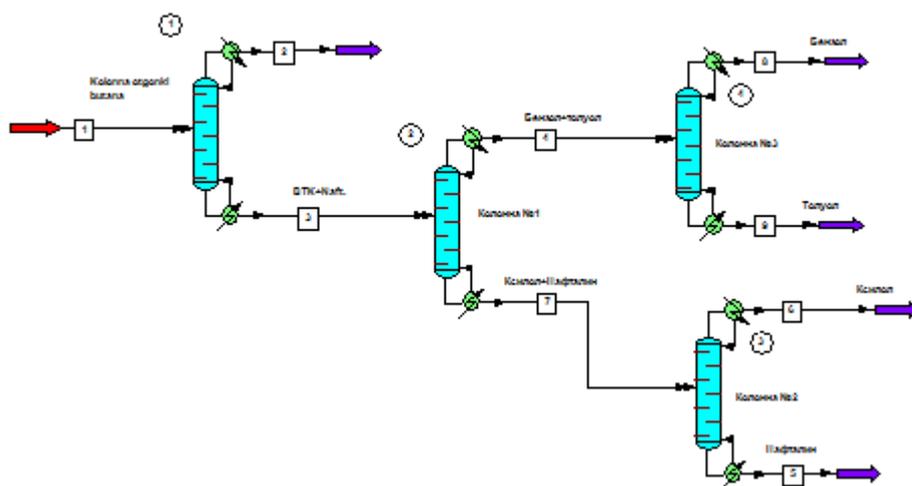


Рисунок 3.6. Технологическая схема ректификации смеси ароматических углеводородов, реализованная в среде комплекса программ ChemCAD. 1, 2, 3, 4 –модули колонн.

#### Описание технологического процесса

Жидкостной поток смеси поступает в первую колонну, в которой от него отделяется бутан в виде газового потока (поток №2) и поступает в конденсатор в верхней части колонны. Остальная смесь в виде жидкостного потока (поток №3)

проходит через кипятильник колонны №1 и поступает в колонну № 2, где смесь разделяется на два потока: смесь ксилол - нафталин в жидком виде поступает в нижнюю часть колонны (поток № 7) и смесь бензол-толуол (поток №4), которая в газообразном виде поступает в верхнюю часть колонны и проходит через конденсатор. Ксилол-нафталин поступают в колонну номер три, где она разделяется на газообразный ксилол, проходящий через верхнюю часть колонны в конденсатор, и жидкий нафталин. Смесь бензол-толуол поступает в третью колонну, где она разделяется на жидкий толуол, поступающий вниз колонны, и газообразный бензол, конденсирующийся в конденсаторе вверху колонны.

#### Технологическая схема №4

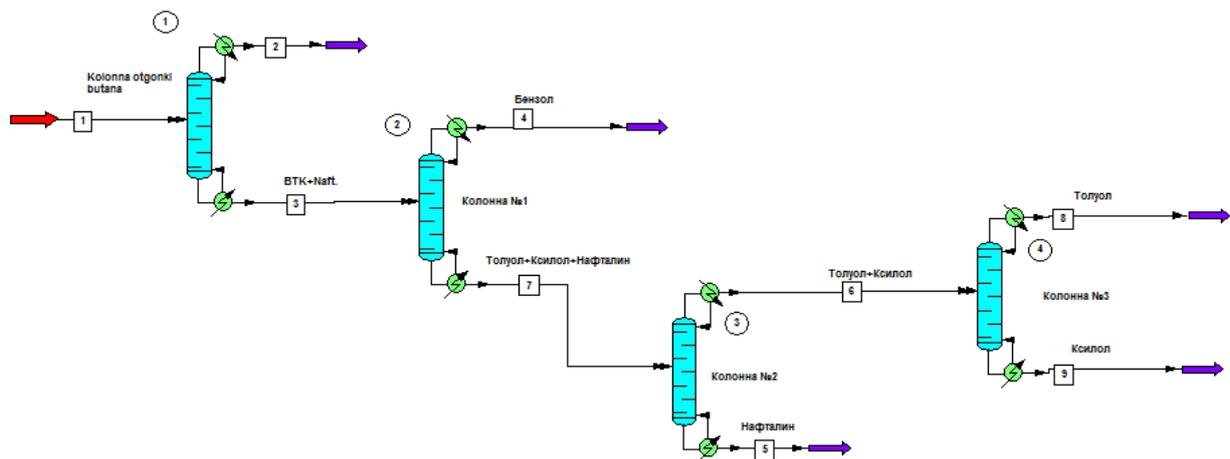


Рисунок 3.7. Технологическая схема ректификации смеси ароматических углеводородов, реализованная в среде комплекса программ ChemCAD. 1, 2, 3, 4 –модули колонн.

#### Описание технологического процесса

Жидкостной поток смеси поступает в первую колонну, в которой от него отделяется бутан в виде газового потока (поток №2) и поступает в конденсатор в верхней части колонны. Остальная смесь в виде жидкостного потока (поток №3) проходит через кипятильник колонны №1 и поступает в колонну № 2, где от смеси отделяется бензол, так же в виде газа. Он конденсируется проходя через конденсатор в верхней части колонны. Затем смесь, подогретая в кипятильнике

колонны № 2, поступает в колонну № 3 (поток № 7), в этой колонне происходит отделение нафталина в жидком виде (поток №5), который поступает в кипятильник в нижней части колонны. Остальная смесь толуол-ксилол (поток №6) проходит через конденсатор третьей колонны и поступает в колонну №4, где разделяется на газообразный толуол, концентрирующийся в верхней части колонны и поступающий в конденсатор, и жидкий ксилол (поток №9), поступающий в нижнюю часть колонны.

### Технологическая схема №5

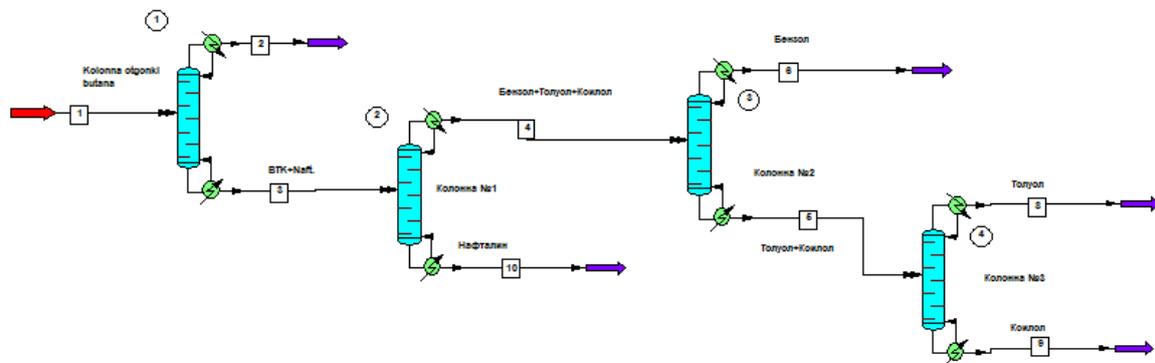


Рисунок 3.8. Технологическая схема ректификации смеси ароматических углеводородов, реализованная в среде комплекса программ ChemCAD. 1, 2, 3, 4 –модули колонн.

#### Описание технологического процесса

Жидкостной поток смеси поступает в первую колонну, в которой от него отделяется бутан в виде газового потока (поток №2) и поступает в конденсатор в верхней части колонны. Остальная смесь в виде жидкостного потока (поток №3) проходит через кипятильник колонны №1 и поступает в колонну № 2, где смесь разделяется на два потока: нафталин в жидком виде поступает в нижнюю часть колонны (поток № 10) и смесь бензол-толуол-ксилол, которая в газообразном виде поступает в верхнюю часть колонны и проходит через конденсатор. Затем она поступает в третью колонну, где от нее отделяется газообразный бензол, поступающий в конденсатор в верхней части колонны. Остальная смесь, толуол –

ксилол проходит через кипятильник третьей колонны и поступает в четвертую колонну в жидком состоянии. В четвертой колонне происходит отделение газообразного толуола, конденсирующегося с помощью конденсатора в верхней части колонны, и жидкого ксилола, поступающего в нижнюю часть колонны.

Задачу разделения продуктов основного органического и нефтехимического синтеза осложняет поливариантность системы, поэтому для ее решения выбирается критерий эффективности, в соответствии с которым будет выбрана одна из нескольких технологических схем. В данном случае для выбора наиболее рентабельной схемы процесса используются 2 критерия эффективности: суммарная тепловая нагрузка ректификационных колонн и годовые затраты на проведение процесса.

Соотношение для расчета годовых затрат, затрачиваемых на работу ректификации имеет вид [68]:

$$C_{tot}^{sum} = C_{tot}^{cond} + C_{tot}^{reb}$$

Таблица 3.3. Сравнительные данные по технологическим схемам.

Схема	Колонна	Внутренний диаметр, м	Кол-во тарелок	Температура на входе, °С	Температура на выходе, °С	P, Па
1	1	0.762	20	20	114.9	1.5
	2	1.067	20	114	125.6	1.25
	3	1.067	20	125.6	157.8	1.2
	4	0.762	20	157.8	211.5	1.15
2	1	0.762	20	20	114.9	1.5
	2	1.372	20	114.9	105.3	1.25
	3	1.524	20	105.3	99.8	1.2
	4	1.067	20	99.8	115.3	1.15
3	1	0.762	20	20	114.9	1.5
	2	1.524	20	114.9	101.2/160.7	1.25
	3	0.762	20	160.7	225.7	1.2
	4	1.067	20	101.2	115.3	1.15
4	1	0.762	20	20	114.9	1.5
	2	1.067	20	114.9	127.5	1.25
	3	1.067	20	127.5	121.6	1.2
	4	1.219	20	121.6	142.2	1.15
5	1	0.762	20	20	114.9	1.5
	2	1.372	20	114.9	105.3	1.25
	3	1.676	20	105.3	121.9	1.2
	4	1.219	20	121.9	142.7	1.15

Таблица 3.4. Сравнение тепловых нагрузок и экономических затрат

Схема	Колонна	Тепловая нагрузка кипятильника, МДж/ч	Суммарная тепловая нагрузка кипятильника, МДж/ч	Тепловая нагрузка конденсатора, МДж/ч	Суммарная тепловая нагрузка конденсатора, МДж/ч	Суммарная тепловая нагрузка кипятильника и конденсатора, МДж/ч	Годовые затраты	Суммарные годовые затраты
1	1	3 556.94	14 756.4	1 832.61	9 654.43	24 410.83	4876.43	85791.85
	2	4 797.25		3 613.52			38110.1	
	3	4 356.55		2 738.35			37435.18	
	4	2 045.66		1 472.95			5370.14	
2	1	3 556.94	20 601.26	1 832.61	23 642.61	44 243.87	4876.43	149552.59
	2	6 880.96		6 828.65			67348.26	
	3	8 498.11		8 455.58			70485.31	
	4	4 706.31		3 484.42			6842.59	
3	1	3 556.94	18 350.45	1 832.61	15 313.43	33 663.88	4876.43	121133.06
	2	8 468.18		8 435.02			73124.56	
	3	4 706.2		3 505.08			38205.71	

	4	1 619.13		1 540.72			4926.36	
4	1	3 556.94	17 896.32	1 832.61	14 469.88	32 366.2	4876.43	97692.94
	2	4 700.45		4 690.01			41321.24	
	3	4 360.84		4 236.77			43842.95	
	4	5 278.09		3 710.49			7652.32	
5	1	3 556.94	25 569.97	1 832.61	22 136.5	47 706.54	4876.43	148730.27
	2	6 880.98		6 828.71			60357.26	
	3	10 415.6		10 335.5			74359.15	
	4	4 716.45		3 139.75			9137.43	

Критерием оптимальности, по которому выбрана наиболее рентабельная схема процесса, является тепловая нагрузка и приведенные затраты. Чем меньше общая тепловая нагрузка по цепи колонн, тем меньше затрат потребуется для осуществления технологического процесса.

Из сводной таблицы 3.4 видно, что схемой с наименьшим показателем критерия оптимальности является цепь ректификационных колонн под номером 1. В этой схеме разделение происходит классическим способом постепенного увеличения температуры. Компоненты выделяются из смеси в порядке возрастания температуры кипения. Температура растет постепенно из колонны в колонну. Это не требует дополнительного нагревания, как в других схемах, где смесь делят пополам, т.е. добиваются сразу более высокой температуры, или сначала отделяют от смеси наиболее высококипящий компонент, что тоже требует резкого скачка температуры. Таким образом, наиболее высокие показатели при минимуме затраченной энергии, а значит и при минимальной стоимости, у технологической схемы под номером 1.

Выбранная технологическая схема была рассмотрена и оптимизирована в соответствии с основным и косвенными критериями оптимальности.

Рассмотренная технологическая схема позволяет в условиях, приближенных к промышленным, исследовать процесс ректификации многокомпонентной смеси. На модели технологической схемы была проведена серия вычислительных экспериментов, позволяющих определить наиболее оптимальные условия для работы разработанной схемы.

Были определены необходимые давления, при которых наиболее чистый выход продукта при наименьшей затрате энергии (таблица 3.5). Также были собраны общие данные по потокам и приведена технологическая характеристика оборудования (таблица 3.6).

Таблица 3.5. Результаты моделирования технологической схемы №1

№ потока	1 (жидкостной входной поток в 1-ю колонну)	
t; °C	20	
p; bar	2	
Доля пара	0	
G; кг/ч	10000	
V <sup>пар.пот.</sup> ; м <sup>3</sup> /ч	-	
V <sup>жидг. пот.</sup> ; м <sup>3</sup> /ч	11.3731	
Компонент	G <sub>i</sub> ; кг/ч	ω <sub>i</sub> ; % масс.
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	200.0000	0.02
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	3000.0004	0.3
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4300.0003	0.43
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	1500.0002	0.15
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	1000.0001	0.1

Продолжение Таблицы 3.5.

№ потока	2 (входной поток из 1-й колонны)		3 (входной поток во 2-ю колонну)	
t; °C	10.5		115	
p; bar	1.5		1.5	
Доля пара	1		0	
G; кг/ч	200		9800	
V <sup>пар.пот.</sup> ; м <sup>3</sup> /ч	77,1245		-	
V <sup>жидг. пот.</sup> ; м <sup>3</sup> /ч	-		11,0309	
Компонент	G <sub>i</sub> ; кг/ч	ω <sub>i</sub> ; % масс.	G <sub>i</sub> ; кг/ч	ω <sub>i</sub> ; % масс.
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	199.9990	0.9999	0.0000	0
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.0000	0	3000.0008	0.3061
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0000	0	4300.0000	0.4387
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	0.0000	0	1500.0000	0.1531
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	0.0000	0	1000.0000	0.1020

Продолжение Таблицы 3.5.

№ потока	4 (входной поток из 2-й колонны)		5 (входной поток в 3-ю колонну)	
t; °C	87,5		115	
p; bar	1,25		1.5	
Доля пара	1		0	
G; кг/ч	2999,9		9800	
V <sup>пар.пот.</sup> ; М <sup>3</sup> /ч	859,8421		-	
V <sup>жидг. пот.</sup> ; М <sup>3</sup> /ч	-		7,6383	
Компонент	G <sub>i</sub> ; кг/ч	ω <sub>i</sub> ; % масс.	G <sub>i</sub> ; кг/ч	ω <sub>i</sub> ; % масс.
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.0000	0	0.0000	0
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2977.9830	0.9927	22.0164	0.0032
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	22.0078	0.0073	4277.9900	0.6291
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	0.0012	0	1500.0000	0.2205
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	0.0000	0	1000.0001	0.1471

Продолжение Таблицы 3.5.

№ потока	6 (входной поток из 3-й колонны)		7 (входной поток в 4-ю колонну)	
t; °C	117		115	
p; bar	1,2		1.5	
Доля пара	1		0	
G; кг/ч	4277		9800	
V <sup>пар.пот.</sup> ; М <sup>3</sup> /ч	1040,402		-	
V <sup>жидг. пот.</sup> ; М <sup>3</sup> /ч	-		2,7326	
Компонент	G <sub>i</sub> ; кг/ч	ω <sub>i</sub> ; % масс.	G <sub>i</sub> ; кг/ч	ω <sub>i</sub> ; % масс.
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.0000	0	0.0000	0
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	22.0163	0.0051	0.0001	0
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4225.2457	0.9879	52.7442	0.0209
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	29.7465	0,0069	1470.2530	0.5827
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	0.0000	9,797e-013	1000.0000	0.3963

Продолжение Таблицы 3.5.

№ потока	8 (выходной поток из 4-й колонны)		9 (выходной поток из 4-й колонны)	
	t; °C	142,6		211
p; bar	1,15		1.15	
Доля пара	1		0	
G; кг/ч	1469,9		1052.9	
V <sup>пар.пот.</sup> ; м <sup>3</sup> /ч	312,033		-	
V <sup>жид. пот.</sup> ; м <sup>3</sup> /ч	-		1,0349	
Компонент	G <sub>i</sub> ; кг/ч	ω <sub>i</sub> ; % масс.	G <sub>i</sub> ; кг/ч	ω <sub>i</sub> ; % масс.
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.0000	0	0.0000	0
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.0001	0	0.0000	0
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	52.7433	0.0358	0.0009	0
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	1417.2558	0.9641	52.9980	0.0503
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	0.0000	0	1000.0002	0.9496

Таблица 3.6. Характеристика технологического оборудования

№ колонны	Техническая характеристика
1	Внутренний диаметр D=0.762 м; Межтарельчатое расстояние – 0,61 м Высота обечайки H= 12,2 м; Материал – нержавеющая сталь.
2	Внутренний диаметр D=0.762 м; Межтарельчатое расстояние – 0,61м; Высота обечайки – H=12,2 м; Материал – нержавеющая сталь
3	Внутренний диаметр D=10.762 м; Межтарельчатое расстояние – 0,61м; Высота обечайки – H=12,2 м; Материал – нержавеющая сталь
4	Внутренний диаметр – D=0.762 м; Межтарельчатое расстояние – 0,61м; Высота обечайки – H=12,2 м; Материал – нержавеющая сталь.

Таблица 3.7. Зависимость выхода, показателей тепловой нагрузки и флегмового числа от давления.

Колонна №	P, бар	Чистый выход, кг/час.	Эксперим. выход, кг/час.	Тепловая нагрузка, МДж/час.	Флегмовое число
1	1,50	200,00	199,90	3 556,94	23,91
	1,30		199,80	3 580,84	23,82
	1,60		199,90	3 560,61	23,98
2	1,25	3000,00	2 977,90	4 797,33	3,07
	1,20		2 979,59	4 807,10	3,10
	1,30		2 971,33	4 787,48	3,05
3	1,20	4277,00	4 225,24	4 356,56	1,75
	1,25		4 223,03	4 349,07	1,74
	1,15		4 227,40	4 364,3	1,76
4	1,15	1470,00	1 417,25	2 042,33	2,90
	1,20		1 417,25	2 050,45	2,89
	1,10		1 417,25	2 046,92	2,92

По материалам главы 3 были опубликованы работы [69 – 70].

#### **4. Моделирование технологической схемы получения синтез-газа методом кислородной конверсии с применением ПМП**

В данной главе проводится исследование промышленной технологической схемы получения синтез-газа, а также расчет реакторного узла.

Необходимо разработать и реализовать компьютерную модель промышленной технологической схемы получения синтез-газа из метана путем кислородной конверсии с использованием комплекса программ ChemCAD.

При реализации данной схемы нужно решить следующие задачи:

1. моделирование реакторного узла;
2. оптимизация технологической схемы с целью получения максимального выхода продукта.

В основе разрабатываемого процесса лежит технология кислородной и кислородно-углекислотной конверсии метана в синтез-газ в газовой фазе в проточном адиабатическом реакторе со стационарным слоем катализатора, так называемом в «диск-реакторе». Промышленная схема включает в себя стадию нагрева исходных веществ до заданной температуры, реакционную стадию и стадию охлаждения продуктов реакции.

Температурный режим во всех узлах промышленной схемы поддерживается за счет тепла одной экзотермической реакции горения метана, двух эндотермических реакций паровой и углекислотной конверсии метана в синтез-газ, а также за счет частичного сжигания части метана в присутствии кислорода в камере сжигания, установленной до входа в реактор.

Регулирование температуры в реакторе осуществляют за счет изменения температуры смеси метана и кислорода, подаваемой на вход в реактор, которую, в

свою очередь, изменяют путем изменения единственного параметра процесса – количества кислорода, подаваемого в камеру сжигания метана.

Исходные данные для моделирования технологической схемы получения синтез-газа: в камеру сгорания подавать  $N_{\text{CH}_4}^{\text{кам. сг.}} = 297 \text{ кмоль/ч}$ ,  $N_{\text{O}_2}^{\text{кам. сг.}} = 25 \text{ кмоль/ч}$ ; в реактор получения синтез-газа подавать  $N_{\text{CH}_4}^{\text{в реакт.}} = 378 \text{ кмоль/ч}$ ,  $N_{\text{O}_2}^{\text{в реакт.}} = 282 \text{ кмоль/ч}$ .

Метан и кислород подаются из баллонов. Также возможно использования магистральной линии природного газа. Возможна подача кислорода из газгольдера.

Технологическая схема получения синтез-газа промоделирована с использованием комплекса программ ChemCAD (рис. 4.1).

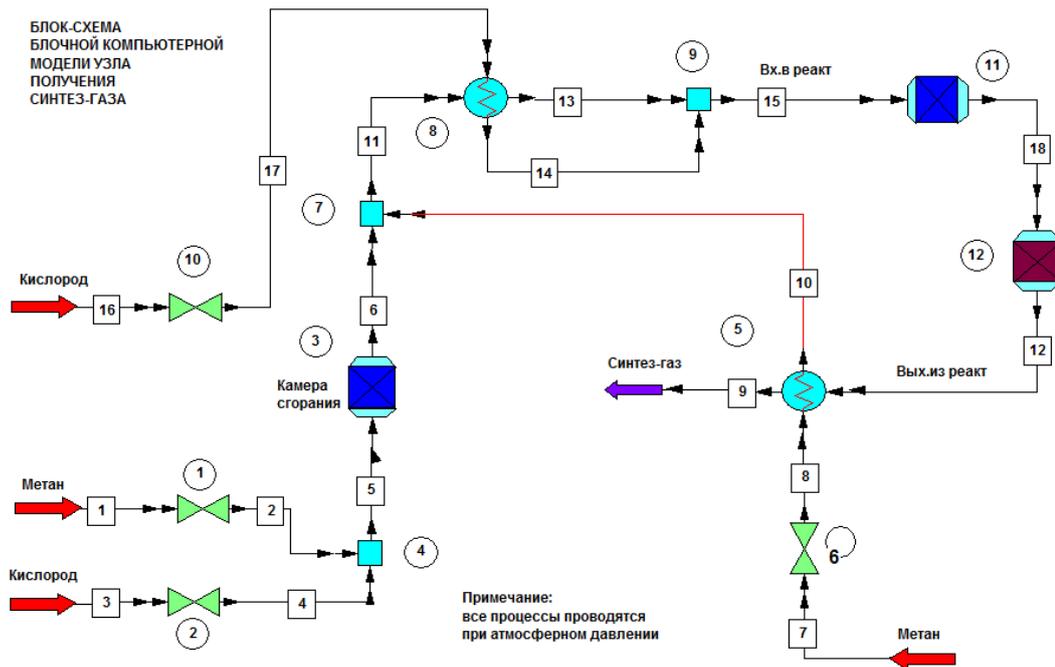


Рисунок 4.1. Технологическая схема получения синтез-газа, реализованная в среде комплекса программ ChemCad. 1, 2, 6, 10 – модули вентиляей, 3, 11, 12 – модули реакторов, 4, 7, 9 – модули смесителей, 5, 8 – модули теплообменников. Примечание – в квадратиках обозначены потоки

*Описание хода моделирования технологической схемы получения синтез-газа*

Часть метана и кислорода подаются в камеру сгорания (рис. 4.1, модуль 3). Камера сгорания моделируется модулем расчёта химического реактора в адиабатическом тепловом режиме. В камеру сгорания подаётся 297 моль/ч метана и 25 моль/ч кислорода.

Мольные расходы компонентов на выходе из реактора рассчитываются по уравнениям:

$$\begin{aligned}
 n_{\text{CH}_4} &= n_{\text{CH}_4}^{(0)} - \frac{\nu_{\text{CH}_4}}{\nu_{\text{O}_2}} n_{\text{O}_2}^{(0)} \gamma_{\text{O}_2} \\
 n_{\text{O}_2} &= n_{\text{O}_2}^{(0)} - \frac{\nu_{\text{O}_2}}{\nu_{\text{O}_2}} n_{\text{O}_2}^{(0)} \gamma_{\text{O}_2} \\
 n_{\text{CO}_2} &= n_{\text{CO}_2}^{(0)} - \frac{\nu_{\text{CO}_2}}{\nu_{\text{O}_2}} n_{\text{O}_2}^{(0)} \gamma_{\text{O}_2} \\
 n_{\text{H}_2\text{O}} &= n_{\text{H}_2\text{O}}^{(0)} - \frac{\nu_{\text{H}_2\text{O}}}{\nu_{\text{O}_2}} n_{\text{O}_2}^{(0)} \gamma_{\text{O}_2} \\
 n_{\text{CO}} &= n_{\text{CO}}^{(0)} = 0; n_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2}^{(0)} = 0
 \end{aligned}
 \tag{4.1}$$

$\nu_{\text{CH}_4}, \nu_{\text{O}_2}, \nu_{\text{CO}_2}, \nu_{\text{H}_2\text{O}}$  – стехиометрические коэффициенты перед компонентами в реакции 1;  $\gamma_{\text{O}_2}$  – конверсия базового реагента (в данном расчёте равна 1).

Температура адиабатического разогрева определяется из теплового баланса решением уравнения теплового баланса методом половинного деления с использованием стандартного модуля комплекса программ ChemCAD:

$$N^{(0)} c_p^{(0)} T^{(0)} - \frac{\Delta H_1^R}{\nu_{\text{O}_2} N_{\text{O}_2}^{(0)}} \gamma_{\text{O}_2} = N c_p T
 \tag{4.2}$$

Остальная часть метана и кислорода смешивается с выходным потоком камеры сгорания и подаётся в «диск»-реактор (метан и кислород предварительно

подогреваются в теплообменниках 5 и 8). При смешении перед реактором температура не должна превышать 490 °С. «Диск»-реактор моделируется модулями расчёта реактора 11 и 12. Результаты компьютерного моделирования приведены в таблице.

Реактор получения синтез-газа моделируется двумя модулями расчета реакторов: модуль 11 соответствует той части реактора, где протекает горение метана, модуль 12 соответствует той части, где протекает реакции паровой и углекислотной конверсии метана.

Были проведены исследования технологической схемы (на модели) при варьировании расходов метана и кислорода.

Таблица 4.1. Таблица исходных данных для расчета промышленной схемы

№ эксперимента	Расход $\text{CH}_4$ , кмоль/час		Расход $\text{O}_2$ , кмоль/час	
	$N_{\text{CH}_4}^{\text{кам. сг.}}$	$N_{\text{CH}_4}^{\text{в реакт.}}$	$N_{\text{O}_2}^{\text{кам. сг.}}$	$N_{\text{O}_2}^{\text{в реакт.}}$
1	150	190.91	10	115
2	180	229.09	14	161
3	210	267.27	18	207
4	240	305.45	22	253
5	270	343.64	26	299
6	300	381.82	30	345
7	330	420	34	391
8	360	458.18	38	437
9	390	496.36	42	483
10	420	534.55	46	529
11	450	572.73	50	575

Результаты экспериментов представлены в таблицах 4.2 – 4.13

Таблица 4.2. Результаты расчета для экспериментальной точки №1.

Свойство потока		
V	10444.76	
$m_{k_1}$	278000	
$m_{k_2}$	722000	
$Q_{гор}$	$3.82 \cdot 10^7$	
W	10444.8	
$X_{CH_4}$	65.336	
	<i>x</i>	<i>n</i>
CH <sub>4</sub>	0.141	108.293
CO <sub>2</sub>	0.0347	26.723
CO	0.245	188.601
H <sub>2</sub>	0.502	386.442
O <sub>2</sub>	0.006	4.651
H <sub>2</sub> O	0.0723	55.729

Таблица 4.3. Результаты расчета для экспериментальной точки №2.

Свойство потока		
V	13089.57	
$m_{k_1}$	288000	
$m_{k_2}$	712000	
$Q_{гор}$	$4.75 \cdot 10^7$	
W	13089.6	
$X_{CH_4}$	64.709	
	<i>x</i>	<i>n</i>
CH <sub>4</sub>	0.143	138.171
CO <sub>2</sub>	0.036	34.868
CO	0.242	234.136
H <sub>2</sub>	0.498	481.39
O <sub>2</sub>	0.006	5.811
H <sub>2</sub> O	0.075	72.855

Таблица 4.4. Результаты расчета для экспериментальной точки №3.

Свойство потока		
V	15734.38	
$m_{k_1}$	296000	
$m_{k_2}$	704000	
$Q_{гор}$	$-5.67 \cdot 10^7$	
W	15734.4	
$X_{CH_4}$	64.202	
	<i>x</i>	<i>n</i>
CH <sub>4</sub>	0.145	168.476
CO <sub>2</sub>	0.037	43.361
CO	0.240	279.486
H <sub>2</sub>	0.495	576.571
O <sub>2</sub>	0.006	6.987
H <sub>2</sub> O	0.079	90.774

Таблица 4.5. Результаты расчета для экспериментальной точки №4.

Свойство потока		
V	18379.19	
$m_{k_1}$	302500	
$m_{k_2}$	697500	
$Q_{гор}$	$-6.58 \cdot 10^7$	
W	18379.2	
$X_{CH_4}$	63.766	
	<i>x</i>	<i>n</i>
CH <sub>4</sub>	0.146	199.189
CO <sub>2</sub>	0.038	52.173
CO	0.238	324.674
H <sub>2</sub>	0.492	672.026
O <sub>2</sub>	0.006	8.205
H <sub>2</sub> O	0.080	109.428

Таблица 4.6. Результаты расчета для экспериментальной точки №5.

Свойство потока		
V	21046.41	
$m_{k_1}$	308500	
$m_{k_2}$	691500	
$Q_{гор}$	$-7.50 \cdot 10^7$	
W	21046.4	
$X_{CH_4}$	63.397	
	<i>x</i>	<i>n</i>
CH <sub>4</sub>	0.147	230.422
CO <sub>2</sub>	0.039	61.394
CO	0.236	370.225
H <sub>2</sub>	0.490	768.865
O <sub>2</sub>	0.006	9.396
H <sub>2</sub> O	0.082	129.011

Таблица 4.7. Результаты расчета для экспериментальной точки №6.

Свойство потока		
V	23691.23	
$m_{k_1}$	314000	
$m_{k_2}$	686000	
$Q_{гор}$	$-8.42 \cdot 10^7$	
W	23691.2	
$X_{CH_4}$	63.083	
	<i>x</i>	<i>n</i>
CH <sub>4</sub>	0.148	261.599
CO <sub>2</sub>	0.040	70.856
CO	0.234	415.432
H <sub>2</sub>	0.488	865.593
O <sub>2</sub>	0.006	10.536
H <sub>2</sub> O	0.084	149

Таблица 4.8. Результаты расчета для экспериментальной точки №7.

Свойство потока		
V	26336.04	
$m_{k_1}$	318500	
$m_{k_2}$	681500	
$Q_{гор}$	$9.33 \cdot 10^7$	
W	26336	
$X_{CH_4}$	62.792	
	<i>x</i>	<i>n</i>
CH <sub>4</sub>	0.148	293.098
CO <sub>2</sub>	0.041	80.581
CO	0.233	460.588
H <sub>2</sub>	0.487	962.828
O <sub>2</sub>	0.006	11.756
H <sub>2</sub> O	0.086	169.964

Таблица 4.9. Результаты расчета для экспериментальной точки №8.

Свойство потока		
V	28980.85	
$m_{k_1}$	323000	
$m_{k_2}$	677000	
$Q_{гор}$	$-1.02 \cdot 10^7$	
W	28980.8	
$X_{CH_4}$	62.551	
	<i>x</i>	<i>n</i>
CH <sub>4</sub>	0.148	324.621
CO <sub>2</sub>	0.041	90.622
CO	0.231	505.988
H <sub>2</sub>	0.485	1061.23
O <sub>2</sub>	0.006	12.874
H <sub>2</sub> O	0.088	191.502

Таблица 4.10. Результаты расчета для экспериментальной точки №9.

Свойство потока		
V	31625.66	
$m_{k_1}$	326500	
$m_{k_2}$	673500	
$Q_{гор}$	$-1.12 \cdot 10^8$	
W	31625.7	
$X_{CH_4}$	62.319	
	<i>x</i>	<i>n</i>
CH <sub>4</sub>	0.149	356.439
CO <sub>2</sub>	0.042	100.885
CO	0.230	551.404
H <sub>2</sub>	0.484	1160.3
O <sub>2</sub>	0.006	14.114
H <sub>2</sub> O	0.089	213.588

Таблица 4.11. Результаты расчета для экспериментальной точки №10.

Свойство потока		
V	34292.88	
$m_{k_1}$	330000	
$m_{k_2}$	670000	
$Q_{гор}$	$-1.21 \cdot 10^8$	
W	34292.9	
$X_{CH_4}$	62.118	
	<i>x</i>	<i>n</i>
CH <sub>4</sub>	0.149	388.566
CO <sub>2</sub>	0.043	111.537
CO	0.229	597.446
H <sub>2</sub>	0.483	1261.4
O <sub>2</sub>	0.006	15.296
H <sub>2</sub> O	0.091	236.59

Таблица 4.12. Результаты расчета для экспериментальной точки №11.

Свойство потока		
V	36937.69	
$m_{k_1}$	333000	
$m_{k_2}$	667000	
$Q_{гор}$	$-1.30 \cdot 10^8$	
W	36937.7	
$X_{CH_4}$	61.940	
	<i>x</i>	<i>n</i>
CH <sub>4</sub>	0.149	420.503
CO <sub>2</sub>	0.043	122.346
CO	0.228	643.362
H <sub>2</sub>	0.482	1362.91
O <sub>2</sub>	0.006	16.49
H <sub>2</sub> O	0.092	260.013

Таблица 4.13. Сводная таблица результатов расчета промышленной схемы

№ эксперимента	Расход CH <sub>4</sub> , кмоль/час	Расход O <sub>2</sub> , кмоль/час	Конверсия CH <sub>4</sub> , %	Расход синтез-газа, кмоль/час
1	341	125	65.336	575.021
2	410	1175	64.709	715.526
3	477	225	64.202	856.057
4	545.5	275	63.766	996.700
5	613.6	325	63.397	1139.090
6	681.8	375	63.083	1281.025
7	750	425	62.792	1423.416
8	818	475	62.551	1567.218
9	886	525	62.319	1711.704
10	954.5	575	62.118	1858.846
11	1023	625	61.940	2006.272

Из таблицы видно, что максимального значения конверсия метана достигает в эксперименте №1. Следовательно, оптимальными параметрами являются: расход метана равный 341 кмоль/ч, расход кислорода равный 125 кмоль/ч, при этом конверсия метана составляет 65,336% .

Таблица 4.14. Результаты расчёта технологической схемы при оптимальных расходах метана и кислорода.

Свойство потока		
Температура, °С	684	
Давление, атм	0.99	
	<i>x</i>	<i>n</i>
CH <sub>4</sub>	0.128	104.41
CO <sub>2</sub>	0.015	12.5
CO	0.275	225
H <sub>2</sub>	0.581	475
O <sub>2</sub>	0	0
H <sub>2</sub> O	0	0

По материалам главы 4 была опубликована работа [71].

## Заключение

1. Реализован алгоритм параметрической идентификации газофазных гетерогенно-каталитических реакций с квазигомогенным описанием кинетических зависимостей, дающий удовлетворительный результат при решении задачи нахождения кинетических констант уравнений реакций.

2. Реализован эффективный алгоритм нахождения кинетических констант газофазных гетерогенно-каталитических реакций, как со сложной, так и с простой кинетической схемой.

3. Реализованы алгоритмы расчета высокотемпературного трубчатого реактора ароматизации легких алканов, а также «диск»-реактора для получения синтез-газа.

4. Реализована модель принципиальной технологической схемы ароматизации легких алканов из пропан-бутановой смеси. Разработаны математические модели непрерывного реакторного процесса ароматизации технического пропана, сепараторного узла и узла ректификации.

5. Реализована модель принципиальной технологической схемы получения синтез-газа из метана методом кислородной конверсии. Проведены исследования технологической схемы на ее модели и установлены оптимальные параметры проведения процесса.

### Список литературы

1. D. Vervloet, F. Kapteijn, J. Nijenhuis, J.R. van Ommen. A convection-based single-parameter model for heat transport in multiphase tubular reactors packed with closed cross flow structures // *Chemical Engineering Journal* 233 (2013) 265-273
2. Jose-Matias Cutillas-Lozano, Domingo Gimenez. Determination of the kinetic constants of a chemical reaction in heterogeneous phase using parameterized metaheuristics // *Procedia Computer Science* 18 (2013) 787-796
3. Interrelation between the kinetic constant and the reaction order in pyrolysis
4. G.W. Koning, A.E. Kronberg, W.P.M. van Swaaij. Improved one-dimensional model of a tubular packed bed reactor // *Chemical Engineering Science* 61 (2006) 3167-3175
5. V.E. Ostrovskii, E.A. Kadyshevich. New approach to kinetic description of partially-reversible catalytic processes: Kinetics of the CH<sub>3</sub>OH synthesis at Zn/Cu-containing catalysts as an example // *Fuel* 110 (2013) 124-132
6. Зиятдинов Н.Н. Компьютерное моделирование и оптимизация в химической технологии. // *Теоретические основы химической технологии*. 2014. Т.48. №5.
7. Островский Г.М., Волин Ю.М., Зиятдинов Н.Н. Оптимизация в химической технологии. Казань, ФЭН, 2005. 394 с.
8. Коммиссаров Ю.А., Гордеев Л.С., Вент Д.П. Научные основы процессов ректификации: В 2 т. Т. 2. Учебное пособие для вузов / Под ред. Л. А. Серафимова. – М.: Химия, 2004.-416 с.483-485
9. Львов С. В. Некоторые вопросы ректификации бинарных и многокомпонентных смесей // М.: АН СССР, 1960
10. Фролкова А.К. Теоретические основы разделения многокомпонентных многофазных систем с использованием функциональных комплексов. Дис.докт. техн. наук. М.: МИТХТ, 2000

11. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации / Л.: Химия, 1975.
12. Тимошенко А.В., Тимофеев В.С., Хахин Л.А., Иванов И.В., Трегер Ю.А., Розанов В.Н. Синтез и оптимизация энергосберегающей подсистемы разделения в процессе получения олефинов из природного газа // Химическая промышленность сегодня. 2013. №1. с.40-52
13. Анохина Е.А., Шлейникова Е.Л., Тимошенко А.В. Энергоэффективность комплексов с частично связанными тепловыми и материальными потоками в экстрактивной ректификации смеси метилацетат-хлороформ // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. №2. с.18-25
14. Гартман Т. Н. Компьютерное моделирование энерго- и ресурсосберегающих химических производств // Программные продукты и системы № 4. 2002 С.29-32.
15. Зиятдинова Ю. Н., Зиятдинов Н. Н. О методах оптимального синтеза ректификационных колонн // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. - №9.- С.735-738
16. Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А. Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет. М.: Химия, 1983
17. Луценко В.А., Финякин Л.Н. Математическое моделирование химико-технологических процессов на аналоговых вычислительных машинах. Лабораторно-практические работы. М., «Химия», 1975. 336 с.
18. Колесников И.М., Гусейнов Р.Н., Алиев С.Т., Аббасова Ф.Г. Кинетика и катализ в гомогенных и гетерогенных системах. –Кировобад, 1988.-141 с
19. Жоров Ю.М. Кинетика промышленных органических реакций. Справочник. –М.:Химия, 1989.-384 с.

20. Kolesnikov I.M., Vinokurov V.A., Kolesnikov S.I. Kinetics and Catalysis in Homogenous and Heterogeneous System.- NOVA Science Publishers, Inc.-New-York, 2001г. - 256р.
21. Chemcad. chemcad batch. chemcad reacs. User guide.-Texas; Chemstations Inc., 1998.-210с.
22. Семиохин И. А. Страхов Б. В. Осипов А. И. Кинетика химических реакций. М. МГУ. 1995. 351 с.
23. Балаев А.В., Григорьева Н.Г., Хазипова А.Н., Кутепов Б.И., Джемилев У.М. Кинетическая модель димеризации  $\alpha$ -метилстирола в присутствии высокомолекулярного цеолита Y // Нефтехимия. Т. 52. № 6. 2012. С. 459-465.
24. Новичкова А.В., Масков Д. Ф., Бобренёва Ю. О, Губайдуллин И. М. Построение и оптимизация кинетических моделей реакции синтеза N-(адамантил)ацетамида на основе информационно-аналитической системы «СНЕМКИНОПТИМА» // Башкирский химический журнал. 2013г. Т. 20. №3. С. 63-70.
25. Масков Д.Ф., Губайдуллин И.М. Проектирование базы данных кинетических исследований // Вестник Омского университета. 2012 г. № 2 (64). С. 182-184.
26. Нгуен Т. Т. Х., Лефедова О.В., Меркин А. А. Особенности кинетики реакций гидрогенизации 4-нитроанилина и азоксибензола в водных растворах 2-пропанола // Журнал физической химии. Том 87, № 4, 2013. с. 590-595.
27. Поварова Е.И., Пылинина А. И., Михаленко И. И. Дегидрирование изобутанола на медьсодержащих катализаторах. // Журнал физической химии. Том 87, № 4, 2013. с. 579-584.
28. Галактионова Л.В., Аркатова Л.А., Курина Л.Н., Горбунова Е.И., Белоусова В.Н., Найбороденко Ю.С., Касацкий Н.Г., Голобоков Н.Н. Fe-содержащие

интерметаллиды, как катализаторы углекислотной конверсии метана // Журнал физической химии. Том 82, № 2, 2008. с. 271-275.

29. Гартман Т. Н., Советин Ф. С., Новикова Д. К. Опыт применения программы CHEMCAD для моделирования реакторных процессов // Теоретические основы химической технологии. 2009 г. Том 43, № 6. с. 702-712

30. Жоров Ю.М. Расчеты и исследование химических процессов нефтепереработки. –М.:Химия, 1973.-214 с.

31. Колесников И.М, Виноградов В.М., Винокуров В.А., Колесников С.И. Математическое моделирование в химической технологии. –М.:РГУ “Нефть и газ”, 2001.-360с.

32. Советин Ф. С., Гартман Т. Н. Логико-вычислительные процедуры разработки блочных компьютерных моделей реакторных и ректификационных процессов // Известия ТулГУ. Технические науки вып. 5. ч. 3. 2011 г. Стр. 277–282.

33. С.Ю.Павлов, Н.Н.Кулов, Р.М.Керимов. Совершенствование химико-технологических процессов на основе системного анализа// Теор. основы хим. технологии, 2014, т. 48, № 2, с. 131-140.

34. Н.Н.Кулов, Л.С.Гордеев. Математическое моделирование в химической технологии и биотехнологии//Теор. основы хим. технологии, 2014, т. 48, № 3, с. 243-248.

35. Яковлев А.А., Ахметов А.Ф., Павлова И.Н. Модернизация поточной схемы переработки прямогонного бензина // Материалы конференции VII Конгресса нефтегазопромышленников России. -Уфа: Изд-во ГУП ИНХП, 2006. -С.37-39.

36. Каюмов В.В., Яковлев А.А., Ахметов А.Ф., Павлова И.Н. Альтернативный катализатор процесса каталитического риформинга // Материалы конференции VII Конгресса нефтегазопромышленников России.-Уфа: Изд-во ГУП ИНХП, 2006. С. 214-216.

37. Новикова И.И., Писаренко В.Н., Жукова Т.Б. Интенсификация гетерогенно-каталитического процесса гидрирования ацетиленовых углеводородов в изопропеновой фракции // Теоретические основы химической технологии. 2000. Т. 34. № 1. С. 87.
38. Бахтин А.А., Писаренко В.Н. Моделирование гетерогенно-каталитического процесса получения синтез-газа парциальным окислением природного газа с целью его интенсификации // Успехи в химии и химической технологии. 2004. Т. 18. № 1. С. 113.
39. Писаренко Е.В., Писаренко В.Н. Анализ и моделирование процесса конверсии синтез-газа в метанол: новые тенденции в повышении рентабельности метанольных производств // Теоретические основы химической технологии. 2007 г. Том 41, № 2. с. 115-125
40. Писаренко Е.В., Писаренко В.Н., Минигулов Р.М., Абаскулиев Д.А. Энерго- и ресурсосберегающий процесс получения метанола из природного газа// Теоретические основы химической технологии. 2007 г. Том 41, № 2. с. 115-125
41. Дедов А.Г., Махлин В.А., Подлесная М.В., Зыскин А.Г., Локтев А. С., Тюняев А.А., Нипан Г.Д., Кольцова Т.Н., Кецко В.А., Карташева М.Н., Моисеев И. И. Кинетика, математическое моделирование и оптимизация процесса окислительной конденсации метана на  $\text{LiMnW/SiO}_2$  катализаторе. // Теоретические основы химической технологии. 2010. Т. 44. №1. С.3-13
42. Зиятдинов Н.Н., Емельянов В.М., Смирнова Л.А., Лаптева Т.В. Исследование и проектирование химико-технологических процессов с применением моделирующей программы ChemCad. Версия 5.1. Учеб. пособ. Издание 2, дополненное и переработанное. – Казань: КГТУ, 2002 – 84 с.
43. Гартман Т. Н., Советин Ф. С., Лосев В. А. Разработка компьютерных моделей химических производств с применением пакетов моделирующих программ – перспективный путь создания энергоресурсосберегающих

производств в химической промышленности.// Сборник материалов V-ой Международной научно-практической конференции «Наука на рубеже тысячелетий» 26 – 27 октября 2008. ТГТУ. Стр. 323-326.

44. Гартман Т. Н., Советин Ф. С. Применение пакетов моделирующих программ для разработки компьютерных моделей ресурсосберегающих и экологически безопасных химических производств // Труды 4-ой Международной научно-практической конференции «Логистика и экономика ресурсосбережения и энергосбережения в промышленности» (МНПК «ЛЭРЭП-4-2009»). (21-23 сентября 2009 г.). Самара 2009. Стр. 84-86.

45. Холоднов В.А., Дьяков В.П., Иванова Е.Н., Кирьянова Л.С. Математическое моделирование и оптимизация химико-технологических процессов. Практическое руководство // СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2003. – 480 с.

46. Яковлев А.А., Ахметов А.Ф. Ароматизация лёгкой бензиновой фракции 70–95(С на окисном катализаторе // Башкирский химический журнал. -Уфа, 2008.- Т.15, №1.с.104-106.

47. Павлов М.Л., Яковлев А.А., Ахметов А.Ф., Павлова И.Н., Рахимов М.Н. Катализатор ароматизации лёгких бензиновых фракций // Нефтепереработка и нефтехимия. -2008. -№4-5. -С.85-87.

48. Яковлев А.А., Ахметов А.Ф., Павлова И.Н. Модернизация процесса каталитического риформинга с целью повышения выхода ароматических углеводородов // Научно-технический журнал «Нефтегазовое дело». -Уфа: Изд-во УГНТУ, 2006.

49. Каталитические превращения углеводородов (Научный сборник под ред. Г.М. Панченкова).- Киев:Наук.думка, 1974.-175 с.

50. Панченков Г.М. Расчет скоростей газовых и химических реакций протекающих в потоке. Гетерогенный катализ в химической промышленности. - М. –Л.:Госхимиздат, 1955. –с.291-317.

51. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии // Учебное пособие для вузов /Под ред. чл. -корр. АН СССР П. Г. Романкова. — 10-е изд., перераб. и доп. — Л.: Химия, 1987. — 576 с.
52. Данов С.М., Колесников В.А., Есипович А.Л. Кинетика нитрования бензола азотной кислотой. // Журн. прикладной химии. - 2010. - Т. 83, № 1 - С.170-171.
53. Гартман Т. Н, Клушин Д. В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2008. 415 с.
54. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф. Теория технологических процессов основного органического и нефте-химического синтеза. М. Химия. 1975. 478с.
55. Формалиев В. С., Ревизников Д. Л. Численные методы. М. ФИЗМАТЛИТ. 2006.
56. Жоров Ю.М., Панченков Г.М. Использование математических описаний для оптимизации процессов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. (Обзор). –М.:ЦНИИТЭнефтехим, 1967.-70 с.
57. Гартман Т. Н., Проскуро Е.А., Советин Ф. С. Алгоритм параметрической идентификации газофазных гетерогенно-каталитических реакций с квазигомогенным описанием кинетических зависимостей с использованием модели идеального вытеснения // Сборник тезисов докладов V-ой международной конференции Российского химического общества им. Д. И. Менделеева. Москва, 29–30 октября 2013 г. Стр. 16–18.
58. Гартман Т. Н., Проскуро Е. А., Советин Ф. С. Алгоритм параметрической идентификации газофазных гетерогенно-каталитических реакций с квазигомогенным описанием кинетических зависимостей // Сборник трудов IX Международного конгресса молодых учёных по химии и химической технологии

МКХТ 2013. XXVII, № 8 (148). 30 октября – 1 ноября. Москва 2013 г. стр. 134-135.

59. Гартман Т. Н., Проскуро Е. А., Советин Ф. С. Моделирование газофазных гетерогенно-каталитических реакций с квазигомогенным описанием кинетических зависимостей // Сборник трудов IX Международного конгресса молодых учёных по химии и химической технологии МКХТ 2013. XXVII, № 8 (148). 30 октября – 1 ноября. Москва 2013 г. стр. 135-136.

60. Гартман Т. Н., Проскуро Е.А., Советин Ф. С. Алгоритм расчёта адиабатических реакторов с тонким слоем катализатора, работающих в автотермическом режиме. // Сборник тезисов докладов XI всероссийской научно-технической конференции «Информационные системы и модели в научных исследованиях, промышленности, образовании и экологии». Тула. 15 октября 2013 г. Стр. 17–19.

61. Гартман Т. Н., Советин Ф. С., Проскуро Е.А., Швец В. Ф., Козловский Р.А., Сучков Ю.П., Сапунов В.Н., Локтев А. С., Дедов А. Г. Алгоритм расчёта автотермических режимов гетерогенно-каталитических процессов на тонком слое катализатора // Теоретические основы химической технологии. 2014 г. Том 48, № 3. Стр. 294-300.

62. Gartman T.N, Sovetin F. S., Proskuro E. A., Shvets V. F., Kozlovskiy R. A., Suchkov Y. P, Sapunov V.N., Loktev A. S., Levchenko D. A., Dedov A.G. Computation of the solid catalyzed gas phase reactions with a simultaneous choice of the scheme of the reactions for different composition of the initial reaction mixture // 21st International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA. Prague. Czech Republic. 23-27August 2014. p. 1422.

63. Gartman T.N., Sovetin F.S., Proskuro E.A., Shvets V.F.,Kozlovskiy R.A., Suchkov Y.P., Sapunov V.N., Loktev A.S., Komissarenko D.A., Dedov A.G. Kinetics of consecutive-parallel reactions in a thin layer of a heterogeneous catalyst.// XXI Inter-

national Conference on Chemical Reactors "Chemreactor-21". Delft. The Netherlands, September 22-25, 2014. p. 224.

64. Gartman T.N, Sovetin F. S., Proskuro E. A., Shvets V. F., Kozlovskiy R. A., Suchkov Y.P, Sapunov V.N., Loktev A. S., Levchenko D. A., Dedov A.G. Computation of the Solid Catalyzed Gas Phase Reactions with a Simultaneous Choice of the Scheme of the Reactions for Different Composition of the Initial Reaction Mixture // Chemical engineering transactions. Vol. 39. 2014. p.1009-1014.

65. Гартман Т. Н., Советин Ф. С., Боровкова Е.А., Швец В.Ф., Козловский Р. А., Локтев А.С., Лебедев Ю. В., Дедов А. Г., Моисеев И. И. Получение синтез-газа кислородной конверсией метана в присутствии катализатора на основе NdCaCoO<sub>4</sub>: кинетическое моделирование автотермического процесса // Нефтехимия. 2015. Т. 55, № 4. С. 302-309.

66. Гартман Т. Н., Советин Ф. С., Новикова Д. К. Разработка компьютерной модели технологического процесса для проектирования энерго- и ресурсосберегающего производства метанола из природного газа // Химическая техника. № 12. 2009 г. Стр. 29-31.

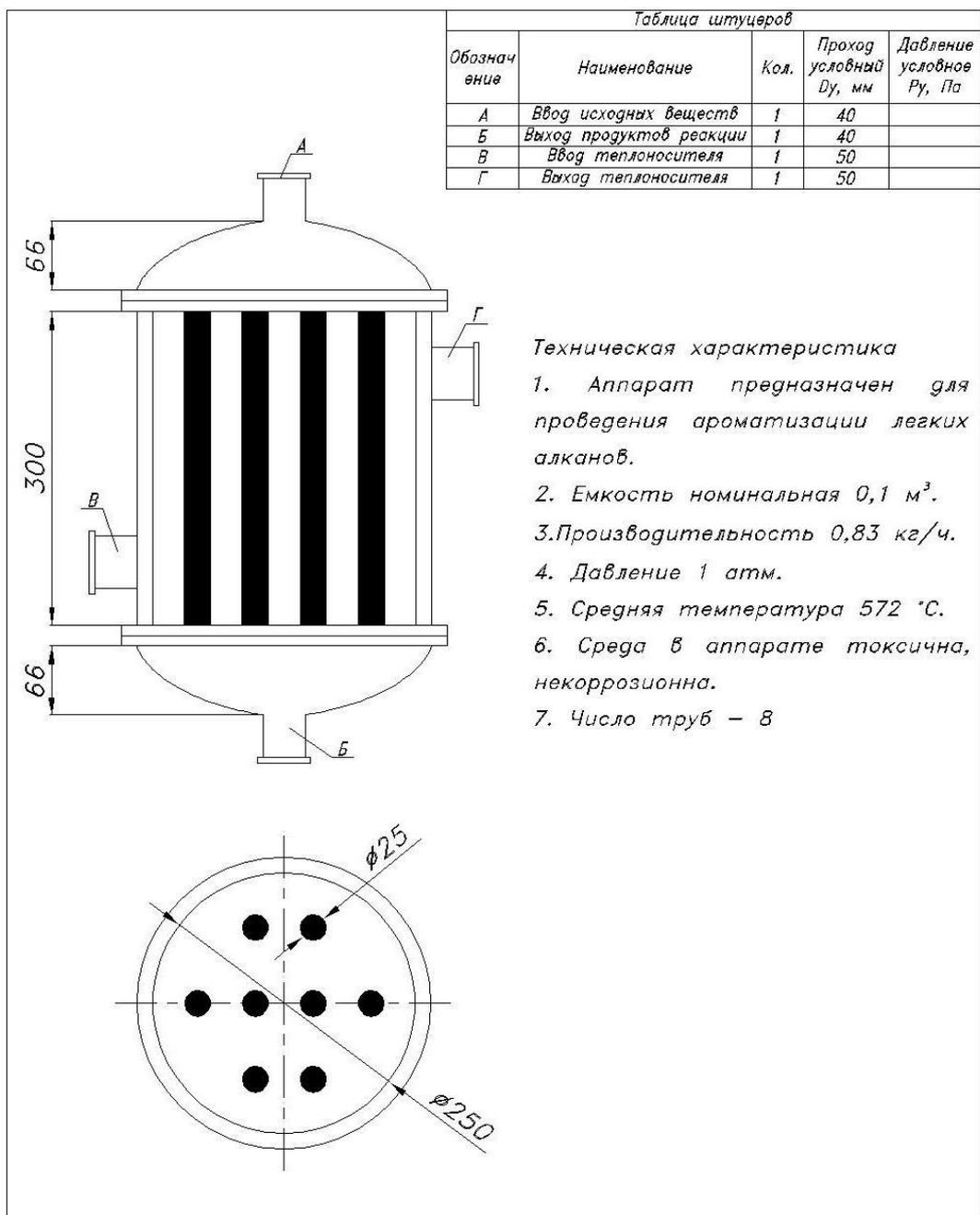
67. Гартман Т. Н., Советин Ф. С. Компьютерное моделирование технологического узла ректификации производства метанола с применением пакетов программ CHEMCAD// Химическая техника. № 4. 2010 г. Стр. 12-14.

68. Гартман Т.Н. Анализ и синтез непрерывной ректификации на основе автоматизированного накопления и классификации информации // диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. М. 2000. 514 с

69. Аленчикова А.А., Проскуро Е.А., Сафонова В.Д. Разработка компьютерной модели четырёхколонной технологической схемы ректификации смеси ароматических углеводородов. // Сборник материалов X международного конгресса молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2014». Т. 28. № 2 (151). Москва, РХТУ. 28-31 октября 2014. с. 31-33.

70. Боровкова Е.А., Советин Ф.С., Рамазанова А.А., Гартман Т.Н. Разработка энергосберегающей подсистемы ректификации в производстве ароматических углеводородов из легких алканов. // Химическая промышленность сегодня. 2015. №8. с. 39-50.
71. Басос А.Г., Проскуро Е.А., Сафонова В.Д. Разработка компьютерной модели технологической схемы получения синтез-газа окислительной конверсией метана. // Сборник материалов X международного конгресса молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2014». Т. 28. № 2 (151). Москва, РХТУ. 28-31 октября 2014. с. 24-27

## Приложение 1



Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	Опытный реактор ароматизации легких алканов. Чертеж общего вида.	Лит.	Масса	Масшт.
Разраб.	Боровкова							
Пров.	Советин							
						Лист	Листов 1	
Утв.	Гартман							

Приложение 2

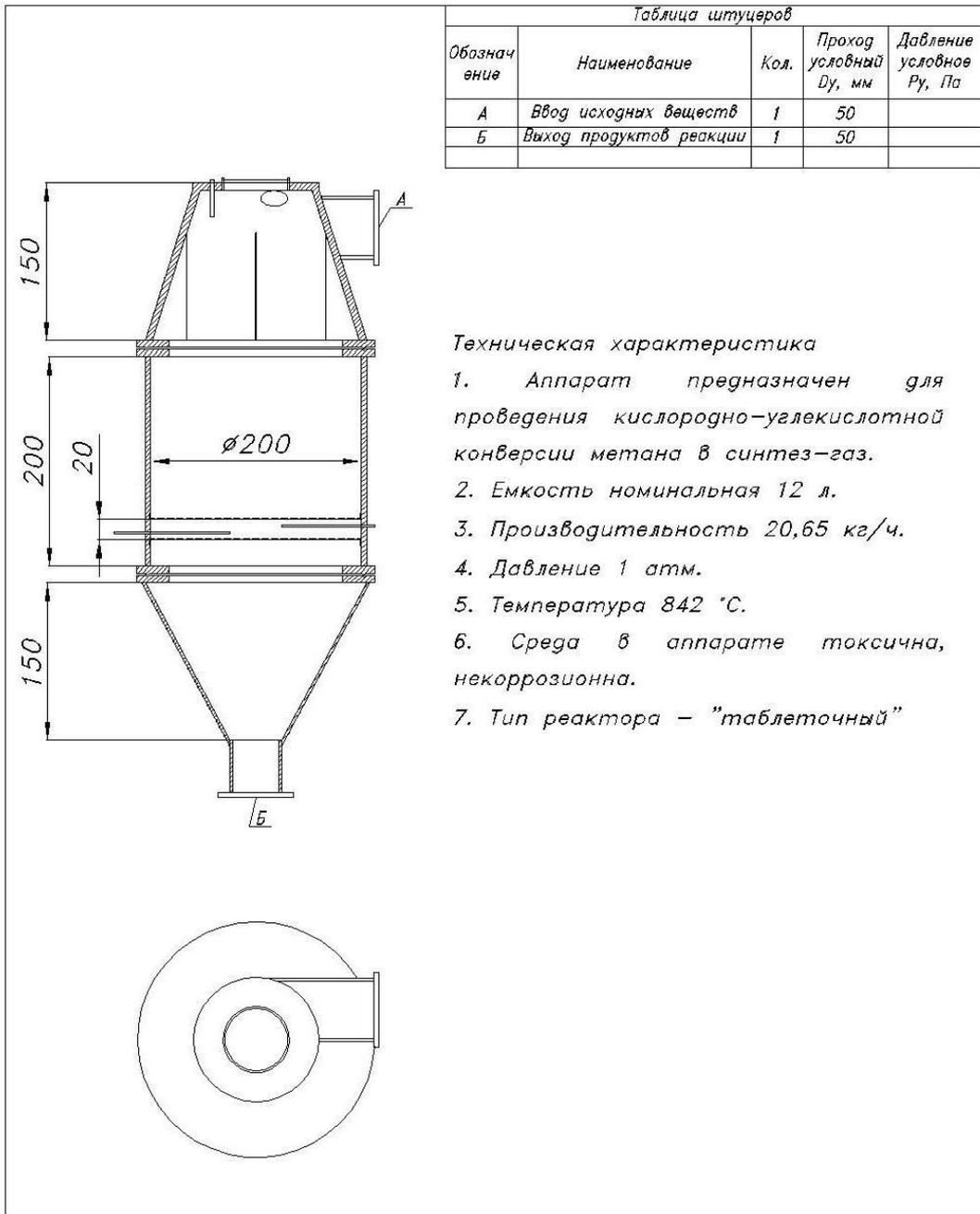


Таблица штуцеров

Обозначение	Наименование	Кол.	Проход условный Ду, мм	Давление условное Ру, Па
А	Ввод исходных веществ	1	50	
Б	Выход продуктов реакции	1	50	

Техническая характеристика

1. Аппарат предназначен для проведения кислородно-углекислотной конверсии метана в синтез-газ.
2. Емкость номинальная 12 л.
3. Производительность 20,65 кг/ч.
4. Давление 1 атм.
5. Температура 842 °С.
6. Среда в аппарате токсична, некоррозионна.
7. Тип реактора – "таблеточный"

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	<p>Реактор получения синтез-газа Чертеж общего вида.</p>	Лит.	Масса	Масшт.
Разраб.	Боровкова							
Пров.	Советин							
						Лист	Листов 1	
Утв.	Гартман							