

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

**А.В. Кравцов, Н.В. Ушева, О.Е. Мойзес, А.Ф. Федоров**

# **МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

*Рекомендовано в качестве учебного пособия  
Редакционно-издательским советом  
Томского политехнического университета*

2-е издание

Издательство  
Томского политехнического университета  
2015

УДК 66.011(075.8)

ББК 35.110я73

М34

**Кравцов А.В.**

М00 Математическое моделирование многокомпонентных химических процессов: учебное пособие / А.В. Кравцов, Н.В. Ушева, О.Е. Мойзес, А.Ф. Федоров; Томский политехнический университет – 2-е изд., – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – 108 с.

В пособии изложены методы математического моделирования многокомпонентных процессов химической технологии на примере каталитического риформинга бензинов, циклизации легких алканов, гидрирования оксида углерода. Рассмотрена методология построения кинетических моделей, оценки кинетических параметров и разработки математического описания химических реакторов.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению 18.04.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» и 18.04.01 «Химическая технология».

УДК 66.011(075.8)

ББК 35.110я73

*Рецензенты*

Кандидат технических наук, зав. лабораторией Института химии нефти СО РАН

*Н.В. Юдина*

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии нефти СО РАН

*Ю.В. Лоскутова*

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2010

© Кравцов А.В., Ушева Н.В., Мойзес О.Е., Федоров А.Ф. Кузьменко Е.А., 2010

© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2015

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие химической технологии связано с созданием новых высокоэффективных процессов и модернизацией действующих технологических установок. Эта задача успешно может быть решена с использованием метода математического моделирования, который позволяет изучать свойства объектов на математических моделях, осуществлять компьютерное прогнозирование оптимальных схем и режимов эксплуатации промышленных установок, разрабатывать автоматизированные системы управления технологическими процессами, обучать обслуживающий персонал на тренажерах, имитирующих технологический процесс.

Естественно, что современный специалист должен знать методы математического моделирования, владеть новейшими средствами анализа и синтеза химико-технологических систем с применением компьютерных технологий [1].

В химической технологии широко представлены процессы, для которых характерен сложный состав реагирующей смеси, большое количество одновременно протекающих реакций и взаимных превращений. Такие процессы являются основополагающими в нефтепереработке и нефтехимии, при переработке вторичных ресурсов, при получении продуктов методом термической деструкции твердых горючих ископаемых.

Математическое моделирование таких процессов сопряжено со значительными трудностями, связанными с многокомпонентностью и не изученностью детального механизма.

В учебном пособии с единых методологических позиций изложен подход к математическому моделированию многокомпонентных химических процессов на примере таких процессов как каталитический риформинг бензинов, циклизация легких алканов, гидрирование оксида углерода.

В учебном пособии излагаются теоретические основы указанных выше процессов, технология производства и методология математического моделирования. При этом использованы материалы, опубликованные в печати, и результаты научных разработок по моделированию процессов нефтепереработки и нефтехимии, полученные на кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета.

# 1. МЕТОДЫ ПОСТРОЕНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Основой для построения математической модели каталитического превращения реагентов в химическом реакторе служит кинетическая модель химических реакций, протекающих на поверхности катализатора. Зная функциональную зависимость скорости химической реакции на поверхности катализатора от состава реакционной смеси и температуры, можно вычислить скорость реакции, отнесенную к единице объема катализатора, и селективность превращения ключевого компонента в целевой продукт. Эти две величины – важнейшие для характеристики эффективности промышленного катализатора. Уравнения макрокинетики являются составной частью математической модели химического реактора, которая на стадии проектирования используется для расчета оптимального режима управления процессом. Другая область применения кинетических моделей – это изучение механизма химических реакций.

## 1.1. Основные принципы построения кинетических моделей

Кинетическая модель химических реакций, протекающих на поверхности катализатора, представляется совокупностью стехиометрических уравнений, характеризующих пути превращения компонентов реакционной смеси, и дифференциальных или алгебраических уравнений, определяющих скорости изменения концентраций ключевых компонентов реакционной смеси в зависимости от состава, температуры и давления.

Основные требования, предъявляемые к кинетической модели, можно сформулировать следующим образом [2-4].

1. Модель должна быть непротиворечивой относительно всей совокупности экспериментальных данных и теоретических представлений о механизме изучаемой реакции.

2. Модель должна описывать процесс в широкой области изменения концентраций, температуры, давления и допускать экстраполяцию за пределы исследованной области указанных переменных.

3. По возможности модель должна быть проста, пригодна для теоретического анализа и описывать основные закономерности химической реакции, протекающей на поверхности катализатора.

Предсказывающая способность кинетической модели зависит от глубины и цельности теоретического и экспериментального

обоснования модели, от корректности постановки эксперимента и обработки экспериментальных данных. Одно из основных предназначений кинетической модели заключается в ее использовании для расчета химического реактора, а при этом неизбежна экстраполяция за пределы исследованной области.

Третье требование отражает диалектическое единство противоречий, возникающих при построении кинетических моделей. Детальное описание взаимодействия реагентов на поверхности катализатора очень сложно. Поэтому возникает вопрос о рациональной полноте кинетической модели. Более полная кинетическая модель химической реакции достовернее и полнее описывает поведение реактора. Однако построение сложной кинетической модели требует больших усилий и времени. Расчет поведения реактора с помощью такой модели тоже может оказаться весьма трудоемким. Простая модель требует меньших усилий и времени для экспериментального обоснования, удобна для теоретического анализа и расчетов, для оценки эффективности катализатора и поведения реактора. Однако упрощение модели приводит к потере точности и ее экстраполирующей способности. Вопрос о полноте кинетической модели должен решаться в соответствии с практическими задачами, для решения которых предназначается модель.

Исходя из перечисленных требований, можно сформулировать следующие принципы построения кинетических моделей гетерогенно-каталитических реакций.

1. Экспериментальному изучению кинетики и построению кинетической модели должен предшествовать анализ уже существующих теоретических представлений и экспериментальных данных о механизме и кинетике превращения реагентов на изучаемом катализаторе или родственном ему по химическому составу и свойствам.

2. Основой для построения кинетической модели являются экспериментальные данные по кинетике превращения реакционной смеси на изучаемом катализаторе.

3. Экспериментальные данные о механизме и кинетике взаимодействия реагентов на поверхности катализатора должны иметь полноту, необходимую для построения и выбора непротиворечивой экспериментальным данным кинетической модели.

4. Кинетические методы исследования должны сочетаться с другими физико-химическими методами исследования взаимодействия реагентов с поверхностью катализатора или отдельных стадий химической реакции – ЯМР, ЭПР, ИК– спектроскопия, изотопные, адсорбционные и др.

5. Стратегия экспериментальных кинетических исследований должна определяться с помощью методов оптимального планирования экспериментов.

6. При математической обработке экспериментальных кинетических

данных необходимо использовать статистические методы обработки и оценки полноты и степени правдоподобия конкурирующих кинетических моделей.

Создание кинетической модели можно разбить на три этапа: 1) выдвижение гипотез о вероятных механизмах изучаемой реакции и постановка начальной серии экспериментов для выяснения основных кинетических закономерностей и расчета начальных значений кинетических констант.

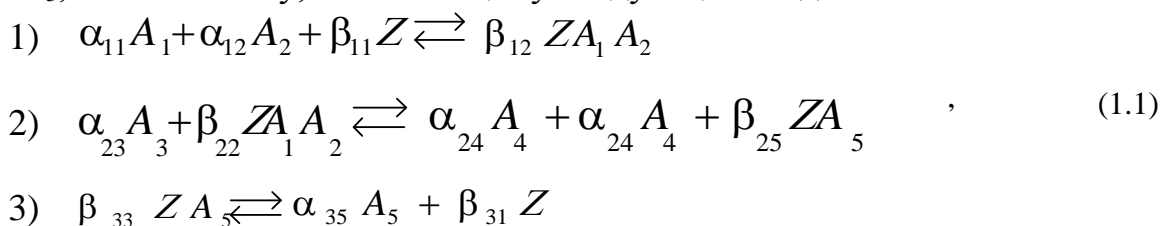
## 1.2. Построение кинетических моделей

### стационарных реакций

Современные представления о механизме и кинетике гетерогенно-каталитических реакций нашли наиболее полное и последовательное выражение в теории стационарных реакций. Математический аппарат теории стационарных реакций позволяет формализовать конструирование механизма реакции и ее кинетической модели. На основе гипотезы об элементарных реакциях, протекающих на поверхности катализатора и об энергетических свойствах поверхности катализатора (энергетически однородная, неоднородная и характер неоднородности) с помощью этой теории можно построить кинетическую модель, включающую в общем случае систему стехиометрических уравнений (базис стехиометрических уравнений) и уравнения, определяющие скорости изменения концентраций компонентов реакционной смеси в зависимости от температуры и состава реакционной смеси.

**Определение базиса стехиометрических уравнений.** Вначале на основе предварительных соображений о химизме реакции выдвигается гипотеза о механизме реакции на поверхности катализатора, которая записывается в виде стехиометрических уравнений элементарных реакций. Как правило, исследователю уже известно стехиометрическое уравнение или система уравнений. Однако полная ясность в этом процессе совсем необязательна. Для построения механизма реакции достаточно знать компоненты, образующиеся из исходных реагентов.

Например, рассмотрим реакцию между веществами  $A_1, A_2, A_3$ , протекающую на поверхности катализатора с образованием веществ  $A_4$  и  $A_5$ , по механизму, включающему следующие стадии:



где  $Z$  – активные центры на поверхности катализатора;  $Z A_1 A_2, Z A_5$  – промежуточные соединения, образующиеся на поверхности катализатора;  $\alpha_{ij}$  и  $\beta_{ij}$  – стехиометрические коэффициенты участников элементарных реакций). Коэффициенты  $\alpha_{ij}$  и  $\beta_{ij}$  могут принимать значения 0;1;2.

Если в каждой стадии расходуется и образуется по одному промежуточному соединению, причем  $\beta_{ij} = \pm 1$ , то такой механизм реакции называется линейным. В соответствии с этим определением механизм реакции (1.1) является линейным.

Чтобы получить суммарное стехиометрическое уравнение из уравнений стадий, последние удобно записать в виде однородных алгебраических уравнений. В общем случае стадийный механизм химической реакции записывается системой уравнений

$$\sum_{j=1}^N \alpha_{sj} A_j + \sum_{j=1}^{N_z} \beta_{sj} Z_j = 0 \quad s = 1, 2, \dots, S. \tag{1.2}$$

Для исходных реагентов и промежуточных соединений элементарных стадий  $\alpha_{sj}$  и  $\beta_{sj} < 0$ ; для образующихся веществ и переходных соединений  $\alpha_{sj}$  и  $\beta_{sj} > 0$ ;  $N$  и  $N_z$  – соответственно, число компонентов реакционной смеси и промежуточных соединений, участвующих в элементарных реакциях;  $S$  – число стадий. Суммируя уравнения (1.2) по индексу  $s$ , мы должны получить стехиометрическое уравнение химической реакции, не содержащее промежуточных соединений  $Z_j$ . Для выполнения этого условия каждое слагаемое системы (1.2) необходимо предварительно умножить на некоторое число  $\sigma_s$ , называемое стехиометрическим числом стадии. В итоге получим уравнение:

$$\sum_{s=1}^S \sum_{j=1}^N \sigma_s \alpha_{sj} A_j + \sum_{s=1}^S \sum_{j=1}^{N_z} \sigma_s \beta_{sj} Z_j = 0 \quad (1.3)$$

Второе слагаемое (1.3) будет равно нулю, если

$$\sum_{s=1}^S \sigma_s \beta_{sj} = 0; \quad j=1, 2, \dots, N_z \quad (1.4)$$

Система линейных однородных уравнений (1.4) определяет условие стационарности элементарных реакций. Решение этой системы дает стехиометрические числа стадий  $\sigma_s$ . Прежде чем приступить к решению системы уравнений (1.4), необходимо определить число  $P \ll N_z - 1$  линейно независимых уравнений в ней. Если матрица  $\mathbf{B}$ , составленная из коэффициентов  $\beta_{sj}$  системы уравнений (1.4), является квадратной, то ее определитель необходимо равен нулю, так как только при этом условии система линейных однородных уравнений имеет отличное от нуля решение. Число независимых уравнений в системе (1.4) можно установить посредством вычисления ранга матрицы  $\mathbf{B}$  (критерий Жуге) или порядка определителя Грамма [2].

Ранг матрицы  $\mathbf{B}$  есть такое число  $P$ , что определитель квадратной матрицы порядка  $P$  (т.е. с  $P$  строками и  $P$  столбцами) полученной из матрицы  $\mathbf{B}$  удалением некоторых строк и (или) столбцов, отличен от нуля, а все определители матрицы порядка  $P+1$  равны нулю.

Определителем Грамма называется квадрат векторно-матричного произведения векторов. Для совокупности векторов  $\beta_j = (\beta_{1j}, \beta_{2j}, \dots, \beta_{sj})$ ,  $j = 1, 2, \dots, N_z$ :

$$\det[(\beta_1 \beta_2 \dots \beta_M)^2] = \begin{vmatrix} \beta_1 \cdot \beta_1 & \beta_1 \cdot \beta_2 & \dots & \beta_1 \cdot \beta_M \\ \beta_2 \cdot \beta_1 & \beta_2 \cdot \beta_2 & \dots & \beta_2 \cdot \beta_M \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \beta_M \cdot \beta_1 & \beta_M \cdot \beta_2 & \dots & \beta_M \cdot \beta_M \end{vmatrix}$$

где  $\beta_i \cdot \beta_j$  – скалярное произведение векторов. Число линейно независимых уравнений в системе (1.4) будет определяться порядком  $P$  ( $P \ll N_z - 1$ ) определителя Грамма при условии, что  $\det[(\beta_1 \beta_2 \dots \beta_P)^2] \neq 0$ .

Система однородных линейно независимых уравнений

$$\sum_{s=1}^S \sigma_s \beta_{sj} = 0; \quad j=1, 2, \dots, P \quad (1.5)$$



имеет фундаментальную систему из  $m = S - P$  линейно независимых решений

$$\begin{array}{l} \sigma_{11}, \sigma_{12}, \dots, \sigma_{1S} \\ \sigma_{21}, \sigma_{22}, \dots, \sigma_{2S} \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \sigma_{m1}, \sigma_{m2}, \dots, \sigma_{mS} \end{array} \quad (1.6)$$

Подставляя решения (1.5) в уравнение (1.3), с учетом уравнения (1.4) получим систему суммарных стехиометрических уравнений, описывающих превращение компонентов реакционной смеси в рамках принятой гипотезы о механизме химической реакции:

$$\sum_{j=1}^N \sum_{s=1}^S \sigma_{is} \alpha_{sj} A_j = \sum_{j=1}^N v_{ij} A_j, \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (1.7)$$

где,  $\sum_{s=1}^S \sigma_{is} \alpha_{sj} = v_{ij}$  – стехиометрические коэффициенты суммарных уравнений.

Каждая совокупность стехиометрических чисел  $\sigma_{i1}, \sigma_{i2}, \dots, \sigma_{iS}$  из фундаментальной системы решений (1.6) определяет некоторую совокупность элементарных стадий, называемую маршрутом реакции. Являясь решением системы алгебраических уравнений, стехиометрические числа стадий могут быть положительными и отрицательными, дробными и целыми числами, а также равными нулю. Каждое стехиометрическое число определяет число повторений данной стадии, необходимое для однократного превращения компонентов реакционной смеси по соответствующему маршруту. Маршрут реакции характеризует одно из возможных направлений превращения компонентов реакционной смеси. Маршрут, которому соответствует уравнение  $0=0$ , называется пустым. Совокупность маршрутов, соответствующих фундаментальной системе решений, образует базис линейно независимых маршрутов. Добавление к базису нового маршрута, являющегося линейной комбинацией базисных маршрутов, не дает новой информации. Таким образом, базис маршрутов полностью определяет суммарные стехиометрические уравнения. Среди суммарных стехиометрических уравнений (1.7) могут оказаться одинаковые по виду либо линейно зависимые. Поэтому полученные уравнения необходимо проверить на линейную зависимость. Для этой цели можно использовать упомянутые выше критерий Жуге или определитель Грамма.

Рассмотрим примеры. Для реакции синтеза аммиака предложен следующий механизм:



В стадиях (1.8) принимают участие промежуточные соединения  $\text{Z}, \text{N}_2\text{Z}, \text{N}_2\text{H}_2\text{Z}, \text{NHZ}$  и реагенты  $\text{N}_2, \text{H}_2, \text{NH}_3$ . Матрицы коэффициентов  $\beta_{ij}$  и  $\alpha_{ij}$

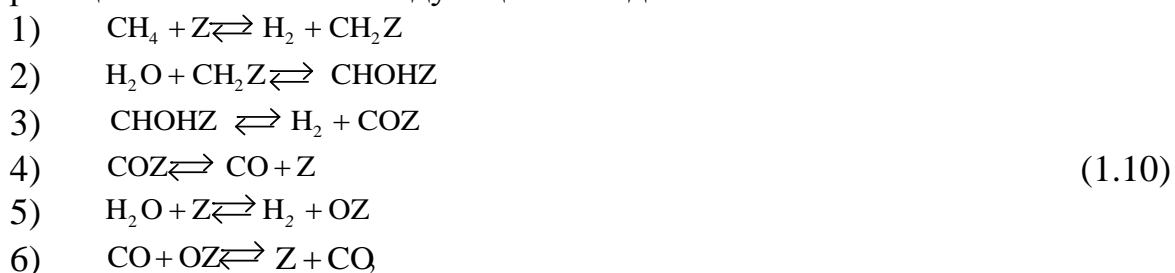
$$\text{имеют вид } \mathbf{B} = \|\beta_{ij}\| = \begin{vmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & -1 & 2 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}; \quad \mathbf{A} = \|\alpha_{ij}\| = \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \end{vmatrix}$$

Умножая матрицу  $\mathbf{B}$  слева на вектор  $(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4)$ , получаем условия стационарности стадий (1.8) в виде системы уравнений

$$\begin{array}{rcl}
-\sigma_1 & & -\sigma_3 & \sigma_4 & = 0 \\
\sigma_1 & -\sigma_2 & & & = 0 \\
& \sigma_2 & -\sigma_3 & & = 0 \\
& & 2\sigma_3 & -\sigma_4 & = 0
\end{array} \quad (1.9)$$

Ранг матрицы  $\mathbf{B}$  равен 3. Поэтому реакция (1.8) имеет один независимый маршрут,  $m=S-P=4-3=1$ . В системе (1.9) выбираем три последних уравнения и с их помощью вычисляем стехиометрические числа элементарных стадий;  $\sigma_1=\sigma_2=\sigma_3=1, \sigma_4=2\sigma_3=2$ . Теперь умножим матрицу  $\mathbf{A}$  слева на вектор  $(1,1,1,2)$ , в результате чего получаем вектор  $\nu$ , компоненты которого являются стехиометрическими числами суммарного уравнения  $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ . Вектор стехиометрических чисел в виде столбца записан справа от системы уравнений (1.8). Механизм реакции синтеза аммиака нелинеен, так как в третьей стадии исходными реагентами являются два промежуточных соединения  $\text{Z}$  и  $\text{N}_2\text{H}_2\text{Z}$ , в результате взаимодействия которых образуются две частицы промежуточного продукта  $\text{NHZ}$ .

Более сложный пример представляет конверсия метана с водяным паром, протекающая на никелевых катализаторах. Механизм этой реакции описывается следующими стадиями:



В стадиях участвуют промежуточные вещества  $Z$ ,  $CH_2Z$ ,  $CHONZ$ ,  $COZ$ ,  $OZ$  и реагенты. Матрицы  $A$  и  $B$  имеют вид:

$$A = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad B = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Условия стационарности стадии (1.11) определяется системой уравнений:

$$\begin{array}{cccccc} -\sigma_1 & & & \sigma_4 & -\sigma_5 & \sigma_6 & =0 \\ \sigma_1 & -\sigma_2 & & & & & =0 \\ & \sigma_2 & -\sigma_3 & & & & =0 \\ & & \sigma_3 & -\sigma_4 & & & =0 \\ & & & & \sigma_5 & -\sigma_6 & =0 \end{array} \quad (1.11)$$

Одна из матриц четвертого порядка, содержащаяся в матрице  $B$ , не равна нулю. Поэтому ранг матрицы  $B$  равен 4, т.е.  $P=4$ . Число независимых маршрутов:  $m=S-P=6-4=2$ . Выбирая из системы уравнений (1.12) в качестве линейно независимых четыре последних уравнения, находим  $\sigma_1=\sigma_2=\sigma_3=\sigma_4$ ,  $\sigma_5=\sigma_6$ . Базис маршрутов определяется совокупностью двух маршрутов:  $\sigma_{11}=\sigma_{12}=\sigma_{13}=\sigma_{15}=\sigma_{26}=1$ ;  $\sigma_{21}=\sigma_{22}=\sigma_{23}=\sigma_{24}=\sigma_{25}=\sigma_{26}=1$  или  $\sigma_{11}=\sigma_{12}=\sigma_{13}=\sigma_{14}=1$ ,  $\sigma_{15}=\sigma_{16}=0$ ;  $\sigma_{21}=\sigma_{22}=\sigma_{23}=\sigma_{24}=1$ ,  $\sigma_{25}=\sigma_{26}=0$ .

Каждому базису маршрутов соответствует своя система суммарных стехиометрических уравнений:  $CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2$  и  $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$  для первого базиса;  $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$  и  $CO + H_2 = CO_2 + H_2$  для второго базиса. Выбор базиса маршрутов является одной из задач исследования механизма реакции.

Очень часто на практике для определения стехиометрических чисел маршрутов необязательно решать систему уравнений (1.4). Обладая определенными навыками, маршрутные базисы для сравнительно простых случаев можно определить умозрительно.

Выше было рассмотрено построение стехиометрических уравнений только на основе гипотезы о механизме реакции, записанной в виде системы уравнений элементарных реакций. В действительности стехиометрические уравнения бывают известны. Несмотря на это, анализ элементарных реакций иногда позволяет уточнить стехиометрические уравнения.

**Скорости изменения концентраций.** Установив базис маршрутов, можно приступить к определению скоростей реакций по базисным маршрутам через скорости элементарных стадий, а затем и к определению скоростей изменения концентраций компонентов реакционной смеси. Напомним, что скорость стадии  $r_s$  равна разности скоростей прямой и обратной элементарных реакций, составляющих стадию:

$$r_s = v_s^+ - v_s^- \quad (1.12)$$

Условие стационарности будет выполняться, если скорости стадий равны:

$$r_1 = r_2 = \dots = r_s \quad (1.13)$$

При равновесии все стадии должны быть равновесными, т.е.  $r_1 = r_2 = \dots = r_s = 0$ , и тогда для всех стадий  $v_s^+ / v_s^- \neq 1$ . Из этого следует, что суммарная реакция необратима, если хотя бы одна стадия является необратимой. Если механизм реакции содержит лишь одну медленную стадию, а все остальные являются быстрыми, то медленная стадия называется лимитирующей. Скорость суммарной реакции в этом случае равна скорости лимитирующей стадии. Вопрос о соотношении скоростей различных стадий имеет немаловажное значение для определения функциональной структуры уравнений, определяющих скорости суммарных реакций. Для решения этих вопросов измеряют скорость изотопного обмена, адсорбцию реагентов, используют спектроскопические методы.

В соответствии с принятой гипотезой о механизме реакции, включающей также и предположение об энергетическом характере поверхности катализатора, скорости элементарных реакций определяются с помощью закона действия поверхностей. Согласно условию стационарности стадий, связь между скоростями элементарной реакции и скоростями по маршрутам определяется уравнением

$$\sum_{p=1}^p \sigma_{ps} r_p = r_s; \quad s=1, 2, \dots, S \quad (1.14)$$

Скорость изменения концентрации  $i$ -компонента реакционной смеси в стадии  $s$  равна

$$r_{is} = \alpha_{is} r_s; \quad i=1, 2, \dots, N \quad (1.15)$$

В правую часть уравнений (1.15) и (1.16) входят неизвестные величины – концентрации промежуточных соединений, участвующих в стадии  $s$ . Для определения этих неизвестных величин через измеряемые величины – концентрации компонентов реакционной смеси – необходимо решить систему уравнений, состоящую из  $N_z - 1$  уравнений

$$\sum_{s=1}^S \beta_{is} r_s = 0 \quad i=1, 2, \dots, N_z \quad (1.16)$$

и уравнения суммарного покрытия поверхности катализатора промежуточными соединениями

$$\sum_{i=1}^{N_z} \Theta_{Zi} = 1 \quad (1.17)$$

где  $\Theta_{Zi}$  – доля поверхности, занятая промежуточными соединениями  $Z_i$ .

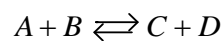
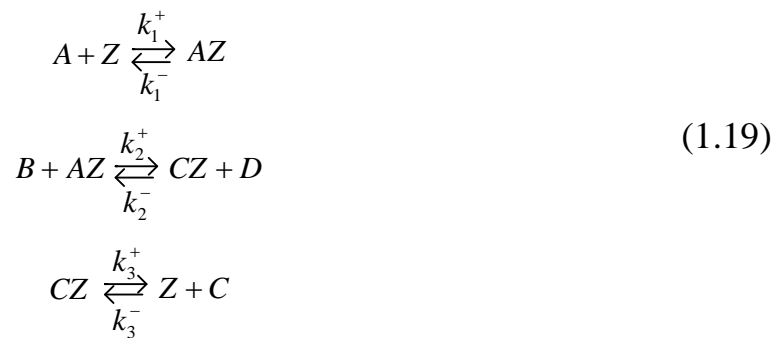
Уравнения (1.17) являются следствием стационарности стадий. Если некоторые стадии являются квазиравновесными, то из системы (1.17) исключаются уравнения, содержащие скорости квазиравновесных стадий. Концентрации промежуточных соединений, образующихся в квазиравновесной стадии, вычисляются из условия равновесия стадии  $r_s=0$ .

Общая скорость изменения концентрации  $i$ -го компонента равна сумме скоростей по всем стадиям:

$$r_i = \sum_{s=1}^S r_{is} = \sum_{s=1}^S \alpha_{is} \sum_{p=1}^P \sigma_{sp} r_p = \sum_{p=1}^P \nu_{ip} r_p \quad (1.18)$$

Полученная система уравнений определяет скорости изменения концентраций всех компонентов реакционной смеси.

Процедуру вывода уравнений для скорости суммарной реакции рассмотрим на примере обратимой реакции между веществами  $A$  и  $B$ , протекающей на поверхности катализатора  $Z$  с образованием продуктов  $C$  и  $D$ . Механизм реакции запишем в виде совокупности стадий



Рассмотрим некоторые возможные варианты соотношения скоростей стадий.

1. Лимитирующей является первая стадия, а вторая и третья стадии – быстрые. Скорость суммарной реакции определяется скоростью первой стадии:

$$r = r_1 = k_1^+ P_A \Theta_Z - k_1^- \Theta_{ZA} \quad (1.20)$$

Для определения концентраций промежуточных соединений используем систему уравнений:  $\Theta_Z + \Theta_{ZA} + \Theta_{ZC} = 1$ ;  $r_2=0$ ;  $r_3=0$ . Записанная в явной форме, эта система уравнений имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \Theta_Z + \Theta_{ZA} + \Theta_{ZC} &= 1 \\ k_2^+ P_B \Theta_{ZA} - k_2^- P_D \Theta_{ZC} &= 0 \\ k_3^- P_C \Theta_Z + k_3^+ \Theta_{ZC} &= 0 \end{aligned} \quad (1.21)$$

$$\begin{aligned} \Theta_Z + \Theta_{ZA} + \Theta_{ZC} &= 1 \\ k_2^+ P_B \Theta_{ZA} - k_2^- P_D \Theta_{ZC} &= 0 \\ k_3^- P_C \Theta_Z + k_3^+ \Theta_{ZC} &= 0 \end{aligned} \quad (1.22)$$

Здесь  $\Theta_Z$  – доля свободной поверхности катализатора;  $\Theta_{ZA}$  – доля поверхности, занятая компонентом  $A$ ;  $\Theta_{ZC}$  – доля поверхности, занятая компонентом  $C$ . Решая систему уравнений (1.22), находим:  $\Theta_Z = k_2^+ k_3^+ P_B / \Delta$ , и  $\Theta_{ZA} = k_2^- k_3^- P_D P_C / \Delta$ , где

$$\Delta = k_2^+ k_3^+ P_B + k_3^- (k_2^- P_D + k_2^+ P_B) P_C.$$

Для скорости суммарной реакции в итоге получаем:

$$r = \frac{k_1^+ k_2^+ k_3^+ P_A P_B - k_1^- k_2^- k_3^- P_C P_D}{k_2^+ k_3^+ P_B + k_3^- (k_2^- P_D + k_2^+ P_B) P_C}$$

2. Лимитирующей является вторая стадия, первая и третья стадии – быстрые. В этом случае скорость суммарной реакции равна скорости второй стадии:

$$r = r_2 = k_2^+ P_B \Theta_{ZA} - k_2^- P_D \Theta_{ZC} \quad (1.23)$$

Концентрации промежуточных соединений определяются решением системы уравнений, которую сразу напишем в явной форме:

$$\begin{aligned} \Theta_Z + \Theta_{ZA} + \Theta_{ZC} &= 1 \\ k_1^+ P_A \Theta_Z - k_1^- \Theta_{ZA} &= 0 \\ k_3^- P_C \Theta_Z - k_3^+ \Theta_{ZC} &= 0 \end{aligned}$$

Подставляя решения этой системы уравнений в уравнение (1.23), получаем следующее выражение для скорости суммарной реакции:

$$r = \frac{k_2^+ K_A P_A P_B - k_2^- K_C P_C P_D}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

где  $K_A = k^+ / k^-$ ,  $K_C = k_3^+ / k_3^-$  – константы адсорбционного равновесия компонентов  $A$  и  $C$ .

3. Медленными являются первая и третья стадии, вторая стадия – быстрая. Скорость суммарной реакции можно принять равной скорости первой стадии и определить ее уравнением (1.21). Концентрации промежуточных соединений определяются решением системы уравнений:  $\Theta_Z + \Theta_{ZA} + \Theta_{ZC} = 1$ ;  $-r_1 + r_3 = 0$   $r_2 = 0$ . Второе уравнение этой системы определяет условие стационарности поверхностной концентрации реагента  $A$ . Третье уравнение характеризует квазиравновесность второй стадии. В явной форме имеем:

$$\begin{aligned} \Theta_Z + \Theta_{ZA} + \Theta_{ZC} &= 1 \\ -(k_1^+ P_A + k_3^- P_C) \Theta_Z + k_1^- \Theta_{ZA} + k_3^+ \Theta_{ZC} &= 0 \\ k_2^+ P_B \Theta_{ZA} - k_2^- P_D \Theta_{ZC} &= 0 \end{aligned} \quad (1.24)$$

Подставляя значения  $\Theta_Z$  и  $\Theta_{ZA}$ , определяемые решением системы уравнений (1.24), в уравнение (1.21), получаем следующее уравнение для скорости суммарной реакции:

$$r = \frac{k_1^+ k_2^+ k_3^+ P_A P_B - k_1^- k_2^- k_3^- P_C P_D}{k_2^+ k_3^+ P_B k_1^- + k_2^- P_D + (k_1^+ P_A + k_3^- P_C)(k_2^+ P_B + k_2^- P_D)}$$

4. Медленными являются скорости всех стадий. Как и в предыдущем случае определим скорость суммарной реакции уравнением (1.21). Для определения концентраций промежуточных соединений используем систему уравнений:  $\Theta_Z + \Theta_{ZA} + \Theta_{ZC} = 1$ ;  $r_1 - r_2 = 0$ . Второе и третье уравнения данной системы характеризуют стационарность поверхностных концентраций веществ  $A$  и  $C$ . Не приводя этих уравнений в явном виде, напишем уравнение для скорости суммарной реакции:

$$r = \left( k_1^+ k_2^+ k_3^+ P_A P_B - k_1^- k_2^- k_3^- P_C P_D \right) / \Delta \quad (1.25)$$

где  $\Delta = k_1^- k_3^+ + k_2^+ k_3^+ P_B + k_1^- k_2^- P_D + k_1^+ k_3^+ P_A + k_1^- k_3^- P_C + (k_1^+ P_A + k_3^- P_B) \times (k_2^+ P_B + k_2^- P_D)$

Уравнения, определяющие в общем виде скорости реакций по маршрутам, можно получить с помощью условий стационарности (1.14) можно записать в виде системы уравнений

$$\begin{aligned}
 v_1^+ - v_1^- &= \sigma_1 r \\
 v_2^+ - v_2^- &= \sigma_2 r \\
 \dots\dots\dots & \\
 v_s^+ - v_s^- &= \sigma_s r
 \end{aligned}
 \tag{1.26}$$

Умножим первое уравнение на  $v_2^+$ , второе – на  $v_1^-$  и сложим их. Тогда  $v_1^+ v_2^+ - v_1^- v_2^- = (\sigma_1 v_2^+ + v_1^- \sigma_2) r$ . Это уравнение умножим на  $v_3^+$  и сложим с третьим уравнением системы (1.26), предварительно умноженным на  $v_1^- v_2^-$ . Продолжая этот процесс, в итоге получим уравнение Темкина

$$r = \frac{v_1^+ v_2^+ v_3^+ \dots v_s^+ - v_1^- v_2^- v_3^- \dots v_s^-}{\sigma_1 v_2^+ v_3^+ \dots v_s^+ + v_1^- \sigma_2 v_3^+ \dots v_s^+ + v_1^- v_2^- \dots v_{s-1}^- \sigma_s}
 \tag{1.27}$$

Если последняя стадия необратима ( $v_s^- = 0$ ), то второе слагаемое в числителе становится равным нулю, а знаменатель остается без изменения. Когда необратимы две последние стадии ( $v_s^- = v_{s-1}^- = 0$ ), дополнительно в знаменателе опускается последнее слагаемое. При необратимости нескольких стадий ( $v_s^- = v_{s-1}^- = \dots = v_{s-i}^- = 0$ ) в знаменателе остаются только  $i+1$  первых слагаемых. Слагаемые знаменателя в уравнении (1.27) можно рассматривать как составляющие вектора  $V_1 = (v_{11}, v_{12}, \dots, v_{1s})$ , являющегося первым элементом матрицы распределения:

$$\left\| \begin{array}{l} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ \dots \\ V_s \end{array} \right\| = \left\| \begin{array}{ccc} \sigma_1 v_2^+ v_3^+ \dots v_s^+ & v_1^- \sigma_2 v_3^+ v_4^+ \dots v_s^+ & v_1^- v_2^- \dots v_{s-1}^- \sigma_s \\ v_1^+ \sigma_2 v_3^+ \dots v_s^+ & v_1^+ v_2^- \sigma_3 v_4^+ \dots v_s^+ & \sigma_1 v_2^- v_3^- \dots v_s^- \\ v_1^+ v_2^+ \sigma_3 \dots v_s^+ & v_1^+ v_2^+ v_3^- \sigma_4 \dots v_s^- & v_1^- \sigma_2 v_3^- \dots v_s^- \\ \dots & \dots & \dots \\ v_1^+ v_2^+ \dots v_{s-1}^+ \sigma_s & \sigma_1 v_2^+ v_3^+ \dots v_s^- v_{s-1}^- & v_1^- v_2^- \dots \sigma_{s-1} v_s^- \end{array} \right\|
 \tag{1.28}$$

Уравнение (1.27) можно записать в кратком виде:

$$r = V \left/ \sum_{s=1}^S V_{1s} \right.
 \tag{1.29}$$



где  $V = v_1^+ v_2^+ \dots v_s^+ - v_1^- v_2^- \dots v_s^-$ ,  $V_{1s}$  – составляющие вектора  $V_1$ .

Для линейного механизма скорость элементарной реакции  $r$  является линейной функцией концентрации промежуточного соединения  $Z$ , участвующего в данной элементарной реакции,  $v_s^+ = u_s^+ Z_s$ ,  $v_s^- = u_s^- Z_{s+1}$ . Используя эти соотношения, преобразуем уравнение (1.29) к виду

$$r = \left( U / \sum_{s=1}^S U_{is} \right) Z_1 \quad (1.30)$$

где  $U = u_1^+ u_2^+ \dots u_s^+ - u_1^- u_2^- \dots u_s^-$ ;  $U_{is} = u_1^- u_2^- \dots u_{s-1}^- \sigma_s u_{s+1}^+ \dots u_s^+$ .

Подставляя в знаменатель уравнения (1.29) другие строки матрицы (1.28), после преобразования получаем уравнение

$$r = \left( U / \sum_{i=1}^S U_{is} \right) Z_i \quad i=1, 2, \dots, S \quad (1.31)$$

Решая уравнения (1.31) относительно концентрации  $Z_i$  и используя уравнение (1.17), после преобразований получаем окончательное уравнение для скорости суммарной реакции:

$$r = U / \sum_{i=1}^S \sum_{s=1}^S U_{is} \quad (1.32)$$

Таким образом, написав стадийный механизм реакции и матрицу распределения (1.28), с помощью уравнения (1.32) нетрудно сразу написать в явной форме уравнение для скорости суммарной реакции.

Возвратимся к рассмотренному примеру. Для реакции (1.19) матрица распределения имеет следующий вид:

$$\begin{pmatrix} U_1 \\ U_2 \\ U_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_1 k_2^+ k_3^+ P_B & \sigma_2 k_1^- k_3^+ & \sigma_3 k_1^- k_2^- P_D \\ \sigma_2 k_1^+ P_A & \sigma_1 k_1^+ k_2^- P_A P_D & \sigma_1 k_2^- k_3^- P_C P_D \\ \sigma_3 k_1^+ k_2^+ P_A P_B & \sigma_1 k_2^+ k_3^- P_B P_C & \sigma_2 k_1^- k_3^- P_C \end{pmatrix} \quad (1.33)$$

Используя эту матрицу, можно сразу же написать скорость реакции для четвертого варианта. Знаменатель в уравнении (1.25) равен сумме элементов этой матрицы. При использовании матрицы (1.28) для записи уравнения скорости реакции следует применить правило: если какая-то стадия является равновесной или быстрой, то элемент матрицы, содержащий стехиометрическое число этой стадии, надо заменить нулем. Например, в третьем варианте вторая стадия – быстрая, поэтому в матрице распределения (1.33) необходимо подставить  $U_{12}=U_{21}=U_{33}=0$ .

Для необратимой стадии константа скорости обратной элементарной реакции равна нулю. И поэтому соответствующие элементы матрицы также будут равны нулю. Например, если вторая и третья стадии реакции (1.19) необратимы, то в матрице (1.33)  $U_{22}=U_{23}=U_{31}=U_{32}=U_{33}=0$ . Уравнение для скорости суммарной реакции в этом случае будет вид

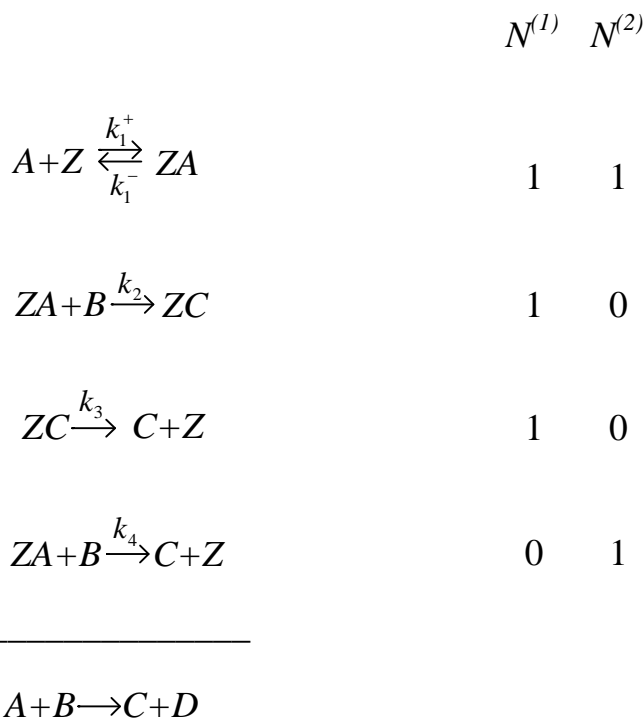
$$r = \frac{k_1^+ k_2^+ k_3^+ P_A P_B}{k_1^- k_3^+ + k_1^+ k_2^+ P_A + k_2^+ P_B (k_3^+ + k_1^+ P_A)}$$

Для многомаршрутной реакции каждому маршруту соответствует своя матрица распределения. Скорости реакции по маршрутам определяются через элементы матриц распределения следующим уравнением:

$$\sum_{p=1}^P V_s^{(p)} r_p = V; \quad s=1, 2, \dots, S \quad (1.34)$$

где  $V_s^{(p)} = (V_{s1}^{(p)}, V_{s2}^{(p)}, \dots, V_{sS}^{(p)})$  – вектор–строка, элемент матрицы распределения (1.28) для маршрута  $p$ .

Выведем уравнение для скорости суммарной реакции, которая протекает по двухмаршрутному механизму:



Матрицы распределения для маршрутов имеют вид:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} V_1^{(1)} \\ V_2^{(1)} \\ V_3^{(1)} \\ V_4^{(1)} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} k_2 k_3 k_4 P_B^2 \Theta_{ZA}^2 \Theta_{ZC} & k_1^- k_3 k_4 P_B \Theta_{ZA}^2 \Theta_{ZC} & 0 & 0 \\ k_1 k_3 k_4 P_A P_B \Theta_{ZA}^2 \Theta_Z & 0 & 0 & 0 \\ k_1^+ k_2^+ k_4^+ P_A P_B^2 \Theta_{ZA}^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} V_1^{(2)} \\ V_2^{(2)} \\ V_3^{(2)} \\ V_4^{(2)} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} k_2 k_3 k_4 P_A^2 \Theta_{ZA}^2 \Theta_{ZC} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ k_1 k_2 k_3 P_A P_B \Theta_Z \Theta_{ZA} \Theta_{ZC} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Используя эти матрицы распределения можно написать:

$$\begin{aligned} r^{(1)} (k_2 P_B + k_1^-) + r^{(2)} k_2^+ P_B &= k_1 k_2 P_A P_B \Theta_Z; & r^{(1)} &= k_2 P_B \Theta_{ZA} & ; \\ r^{(1)} &= k_3 \Theta_{ZC}; & r^{(2)} &= k_4 P_B \Theta_{ZA} . \end{aligned}$$

(1.17), для скоростей реакции по маршрутам и для скоростей суммарной реакции получаем:

$$\begin{aligned} r^{(1)} &= \frac{k_1 k_2 k_3 P_A P_B}{k_1^- k_3 + k_1 k_3 P_A + k_3 (k_2 + k_4) P_B + k_1 k_2 P_A P_B} \\ r^{(2)} &= \frac{k_1 k_3 k_4 P_A P_B}{k_1^- k_3 + k_1 k_3 P_A + k_3 (k_2 + k_4) P_B + k_1 k_2 P_A P_B} \\ r &= \frac{k_1 k_3 (k_2 + k_4) P_A P_B}{k_1^- k_3 + k_1 k_3 P_A + k_3 (k_2 + k_4) P_B + k_1 k_2 P_A P_B} \end{aligned}$$

Итак, теория стационарных реакций для данного линейного механизма гетерогенно – каталитической реакции позволяет написать уравнения для скоростей реакции по отдельным маршрутам и для суммарной реакции. Правая часть уравнений (1.19) определяется через константы скоростей элементарных стадий и концентрации компонентов реакционной смеси – величины, измеряемые в процессе эксперимента. В левой части уравнений (1.19) расположены величины, которые непосредственно измеряются, если эксперимент проводится на проточно-циркуляционной установке, или вычисляются по экспериментальным данным, если эксперимент проводится в проточном

реакторе. Уравнения (1.19) могут быть использованы для вычисления кинетических констант по экспериментальным данным, полученным в проточном реакторе, посредством интегрирования системы дифференциальных уравнений, описывающих превращение компонентов реакционной смеси.

### 1.3. Методы построения математических моделей

Для многих химико-технологических процессов характерен сложный состав реагирующей смеси, большое количество одновременно протекающих реакций и взаимных превращений реагентов. Стремление к более точному количественному описанию взаимодействия требует использования таких моделей кинетики, которые в известной степени отражали бы детальный механизм сложных реакций. С одной стороны, это позволило бы обосновать новые принципы расчета технологии промышленных процессов, надежнее прогнозировать возможный ход превращений, ставить и решать корректно задачи масштабного перехода от лабораторных установок к промышленным аппаратам. С другой стороны, повышение информационных возможностей моделей кинетики приводит к возрастанию сложности математического описания, затрудняя его практическое применение, требует знания большого числа кинетических параметров.

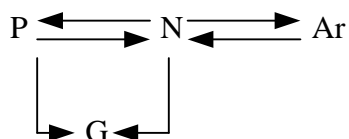
Отмеченные трудности могут быть разрешены сокращением размерности системы уравнений кинетики за счет укрупнения модели, что может снизить информационное содержание математического описания. Разумная стратегия состоит, очевидно, в поиске приемлемого компромисса между этими направлениями.

Рассмотрим особенности конкретных подходов к математическому моделированию многокомпонентных химических процессов.

При построении моделей промышленных процессов используется технологическое укрупнение (агрегирование). В этом случае компоненты сложного процесса первоначально объединяются по определённому признаку или их совокупности.

При групповом подходе углеводороды группируются по их принадлежностям к определенным гомологическим рядам. В некоторых пределах эти группы можно рассматривать как гипотетические компоненты, характеризующиеся усредненными свойствами по каждой группе углеводородов. Так, в работе Смита [5] рассмотрена модель

каталитического риформинга бензинов, учитывающая превращения парафиновых (P), нафтеновых (N) и ароматических (Ar) углеводородов и основывающаяся на схеме превращения

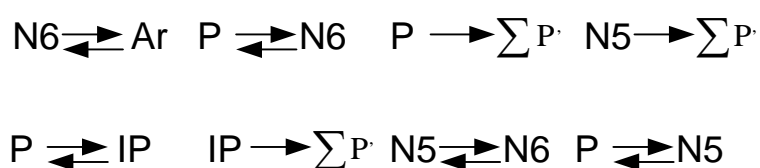


где  $G$  – газообразные продукты крекинга.

Сведение всей совокупности реагирующих компонентов к четырем реакционным группам существенно сузило информационные рамки математического описания.

Попытка расширить групповую модель Смита и приблизить её к детализованной схеме процесса в соответствии с возможностями анализа состава сырья и продуктов выполнена Жоровым Ю.М.[6], а также Дороховым А.Г. и др.[7]. Предложено нафтеновые углеводороды разделить на группы пяти- и шестичленных нафтенов, а углеводороды до  $C_5$  отнести к продуктам крекинга. Описание построено, исходя из следующих допущений [7]: при избытке водорода реакции протекают при постоянном объеме; парциальное давление водорода включено как множитель в соответствующих константах скоростей; реакции квазигомогенны.

Исследования показали различное поведение в ряде процессов парафиновых углеводородов нормального и изостроения, пяти- и шестичленных циклоалканов (нафтенов)[6]:



Здесь:  $IP$  – изопарафиновый углеводород;  $N_6$  – шестичленный нафтеновый углеводород;  $N_5$  – пятичленный нафтеновый углеводород;  $P^*$  – газообразные парафины.

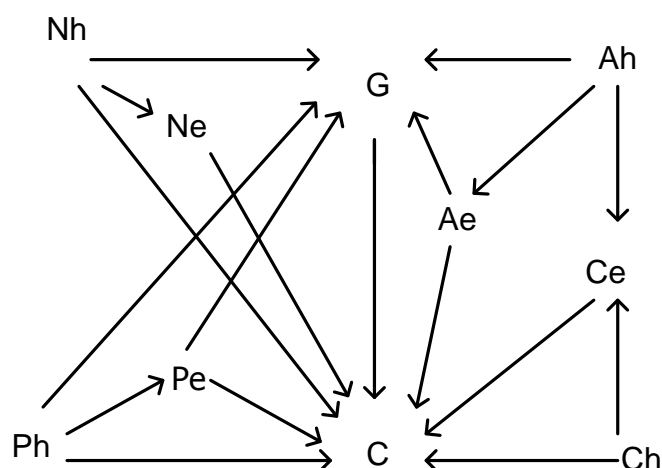
Групповой подход несет в себе информацию о механизме процесса с учетом усреднённой реакционной способности различных химических групп, позволяет оценить изменение состава продуктов при изменении группового состава сырья. Однако реакционная способность может быть различной не только для гомологических групп, но и меняться внутри группы в зависимости от молекулярного веса, строения

отдельного ее представителя (внутригруппового распределения углеводородов).

Уменьшение размерности описания сложного процесса за счет объединения взаимодействующих компонентов в группы неизбежно снижает чувствительность модели к изменению состава сырья, ограничивает ее использование для исследования высокоселективных процессов.

Применение подхода, называемого технологическим, также сокращает размерность описания. В сложном составе реакционной смеси выделяют группы углеводородов, объединенные по определенным температурным интервалам выкипания. Химический состав каждой такой фракции разнообразен. Поэтому скорость превращения отдельных групп будет зависеть от их состава, но данный подход этого не учитывает.

Разрабатываются модели, в которых рассмотренные признаки комбинируются. Например, укрупненная модель содержит десять переменных [8]:



Здесь: С – компонент, включающий всю гамму углеводородов состава до  $C_4$  и кокс; G – компонент, объединяющий углеводороды интервала кипения  $25-222^\circ\text{C}$ ; Pe, Ne, Ae – углеводороды, выкипающие в интервале температур  $222-342^\circ\text{C}$ , соответственно: парафиновые, нафтеновые, незамещенные и замещенные ароматические; Ph, Nh, Ch, Ah – углеводороды с температурой кипения выше  $342^\circ\text{C}$ , соответственно: парафиновые, нафтеновые, ароматические без боковых заместителей, ароматические с боковыми цепями.

Однако по ряду физико-химических параметров углеводороды агрегата могут чрезвычайно отличаться друг от друга.

Стремление к расширению информационных возможностей описания кинетики многокомпонентного процесса и обеспечению приемлемой его размерности привело к агрегированию по физико-химическим признакам.

На примере реакций пиролиза показано, что агрегирование может быть различно в зависимости от цели и характера выделяемого признака [9,10]. Оно может производиться комплексно и на взаимосвязанных уровнях, выделяемых по физико-химическим признакам:

- характеристикам связи в молекуле;
- термодинамическим параметрам;
- энергиям прочности связи в молекуле;
- подобию реакционных путей и механизму; кинетическим признакам.

Методика подобного агрегирования учитывает поведение всех компонентов: сырья, продуктов, промежуточных веществ, но не обеспечивает учет влияния изменения внутригруппового состава сырья на кинетику процесса и оперирует, по существу, лишь с модельными сырьевыми составами.

Адекватного отражения процесса взаимодействия в многокомпонентных смесях можно добиться с помощью моделей, учитывающих превращения индивидуальных углеводов. Кинетическая модель Крейна описывает превращения, в процессе риформинга двадцати компонентов смеси 53 реакциями первого порядка [11]. Константа скорости для каждой стадии при этом принимается равной коэффициенту в уравнении скорости:

$$\frac{dP}{d(Ac/Vo)} = kP, \quad (1.35)$$

где  $P$  – число молей реагирующего компонента на один моль жидкого сырья;

$\frac{Ac}{Vo}$  – отношение активности к объемной скорости;

$k$  – параметр, зависящий от температуры, давления относительного количества водорода и молекулярного веса сырья.

Кинетическая составляющая модели представлена системой двадцати дифференциальных уравнений. Примером может служить уравнение для гептанов, учитывающее образование гептана в результате реакций всех компонентов и его расходование при гидрокрекинге и циклизации:

$$\frac{dP(7)}{d(Ac/Vo)} = 0,0109P(10) + 0,0039P(9) + 0,0019P(8) + 0,0020N(7) + \\ + 0,0016P(7) - 0,0122P(7) \quad (1.36)$$

Логическим развитием подхода, учитывающего превращение углеводородов в смесях сложного состава, является работа [12]. В ней Хутгер рассматривает совокупность кинетических моделей, описывающих превращения индивидуальных углеводородов  $C_5-C_8$  с образованием изомеров, циклических, ароматических углеводородов и газообразных продуктов.

Поскольку в применяемой на практике модели невозможно учесть каждую реакцию каждого из сотен углеводородов, в работе предложен принцип группирования компонентов, находящихся в состоянии термодинамического равновесия друг с другом. В основном данный принцип удалось распространить на изомеры, положение равновесия которых практически не зависит от температуры, а тепловой эффект взаимных превращений пренебрежимо мал. Исключением являются группы, объединяющие циклогексановые и соответствующие им ароматические углеводороды.

Практическое применение этих моделей сдерживает большая размерность математического описания и трудности в оценке значений кинетических параметров.

Развитый Р.Арисом [13] непрерывный подход дает возможность сохранения информации о превращениях индивидуальных компонентов смеси и значительного сокращения размерности математического описания процесса. Он предполагает оперирование не отдельными дискретными частицами, в качестве которых можно рассматривать компоненты смеси, а непрерывными их распределениями. Это приводит к появлению функций распределения констант скоростей и состава по некоторой переменной, вероятностей разрыва связей углеводородных цепочек. Параметром распределения может быть температура кипения, молекулярный вес, число атомов углерода в молекуле и т. п. В соответствии с идеологией подхода скорость химической реакции, например, крекинга углеводородов, может быть записана как:

$$\frac{dC(x,t)}{dt} = -k(x)C(x,t) + \int_x^B k(x')V(x,x')C(x',t)dx', \quad C(o) = C_o, \quad (1.37)$$



где  $x$  – число атомов углерода в молекуле;

$C(x,t)$ ,  $k(x)$ ,  $V(x,x')$  – функции распределения концентраций, констант скоростей и вероятностей разрыва связей при крекинге, соответственно. Последняя показывает сколько и каких компонентов может образоваться в результате разрыва C–C связей исходного вещества.

Реальные смеси представлены, как правило, ограниченным числом компонентом и протекающих между ними реакций. Это затрудняет построение на основе непрерывного подхода модели, адекватной промышленному процессу. Например, при каталитическом риформинге бензинов вид функций распределения концентраций углеводородов в гомологических рядах необходимо менять при переходе на отличающееся сырьё как внутри одной бензиновой фракции, так и при изменении фракционного состава бензинов, что сложно реализовать в данном подходе. Переход на узкие фракции приводит к возрастанию погрешностей аппроксимации состава непрерывными функциями; существенно увеличивается методическая погрешность расчета интегралов, характеризующих реакции гидрокрекинга. Из-за отмеченных сложностей математические модели на основе непрерывного подхода не нашли практического применения. Попытка расширить информационные возможности модели, в полной мере учесть особенности многокомпонентного процесса, не увеличивая при этом размерности математического описания, была реализована при моделировании процесса каталитического риформинга бензинов на основе так называемого комбинированного подхода. При этом учитываются основные превращения углеводородов в процессе, дезактивация кислотных и металлических активных центров катализатора [20].

## 2. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ

Каталитический риформинг – процесс, предназначенный для повышения детонационной стойкости бензина, а также для получения ароматических углеводородов, главным образом бензола, толуола ксилолов.

### 2.1. Химические основы процесса

Бензиновые фракции, основное сырье каталитического риформинга, представляют собой сложную смесь ароматических (аренов), парафиновых (алканов) и нафтеновых (циклоалканов) углеводородов. Бензиновые фракции различных нефтей отличаются по содержанию нормальных и разветвленных парафинов, пяти- и шестичленных нафтенов, а также ароматических углеводородов [21,22].

Среди парафинов значительно преобладают углеводороды нормального строения и монометилзамещенные структуры. Относительное содержание более разветвленных изопарафинов невелико. Нафтены представлены преимущественно гомологами циклопентана и циклогексана с одной или несколькими замещающими алкильными группами. Такой состав, при содержании 50-70% парафинов и 5-15% ароматических углеводородов, обуславливает их низкую детонационную стойкость. Октановые числа бензиновых фракций, подвергаемых каталитическому риформингу, обычно не превышают 50.

В процессе каталитического риформинга преобразуется углеводородный состав бензиновых фракций и тем самым повышается их детонационная стойкость.

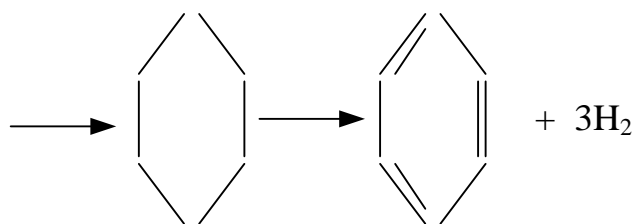
В основе каталитического риформинга лежат три типа реакций:

- Ароматизация исходного сырья путем дегидроизомеризации алканов. дегидроизомеризация алкилциклопентанов дегидрирования циклогексанов.
- Изомеризация углеводородов.
- Гидрокрекинг.

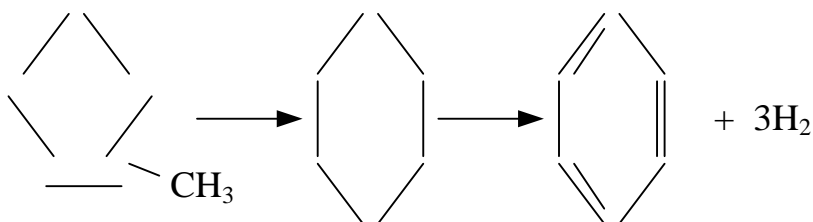
Процесс осуществляется при повышенной температуре (500°C) под давлением водорода на бифункциональном катализаторе, сочетающем кислотную и гидрирующе-дегидрирующую функции.

Наиболее важны реакции, приводящие к образованию ароматических углеводородов:

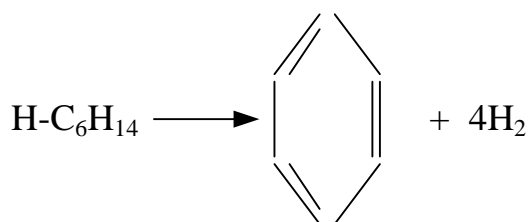
дегидрирование шестичленных нафтенов



дегидроизомеризация пятичленных нафтенов

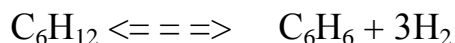


ароматизация (дегидроциклизация) парафинов



### *Преобразования шестичленных нафтенов*

Дегидрирование шестичленных нафтенов – основное направление их превращения в условиях каталитического риформинга. Эти реакции обратимы:



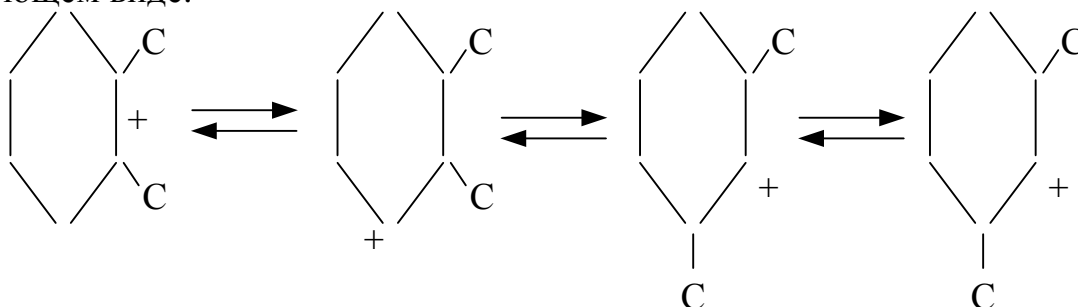
Наибольшей полноте дегидрирования углеводородов способствуют высокие температуры и низкие давления водорода.

При изомеризации на бифункциональных металлических катализаторах шестичленные нафтенны могут подвергаться следующим превращениям:

- изомеризации шестичленного цикла в пятичленный;
- перемещению алкильных заместителей в кольце;
- изменению числа алкильных заместителей в цикле.

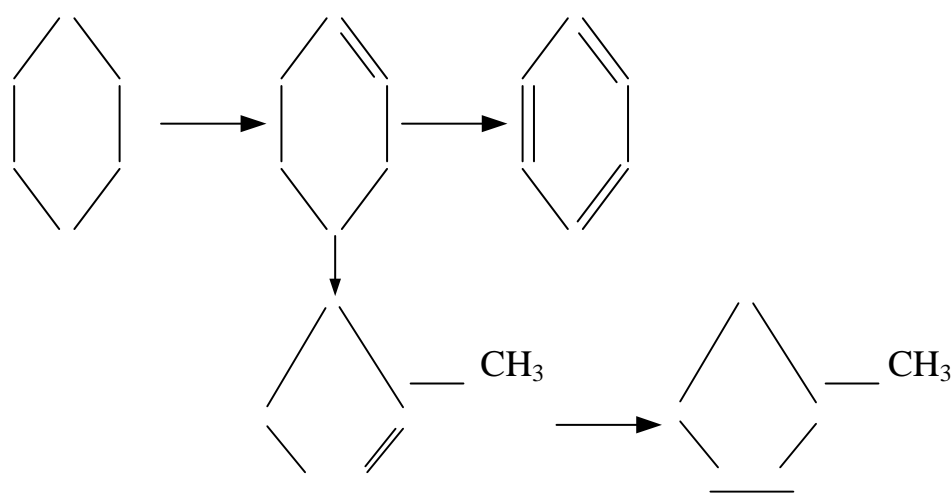
Реакции изомеризации нафтеннов протекают по карбокатионному механизму. Промежуточный продукт реакции-циклоолефин, образующийся в результате дегидрирования нафтена на металлическом участке катализатора. Циклоолефин мигрирует на кислотный участок носителя, где превращается в карбокатион. Реакции карбокатиона ведут к образованию изомерного циклоолефина, в результате гидрирования

которого на металлическом участке получается углеводород. Третичный карбокатион наиболее устойчив и не всегда способен к перегруппировкам. Поэтому протеканию перегруппировок может способствовать образование менее устойчивого, но более реакционно способного вторичного карбокатиона. Исходя из этого, перемещение алкильных заместителей в кольце циклогексана можно представить в следующем виде:



Скорость изомеризации этилциклогексана меньше по сравнению со скоростью изомеризации других шестичленных нафтенных составов  $C_8$ .

Равновесие для реакции изомеризации циклогексана при 460 – 500<sup>0</sup>С целиком сдвинуто в сторону метилциклопентана. С другой стороны, при этих же температурах и парциальном давлении водорода до 2 МПа равновесие для реакции дегидрирования циклогексана также сильно смещено в сторону бензола. В этих условиях избирательность превращения циклогексана и других шестичленных нафтенных составов предопределяется относительными скоростями их дегидрирования и изомеризации. В соответствии с изложенным выше механизмом этих реакций схему превращения циклогексана в бензол и метилциклопентан можно представить в следующем виде:

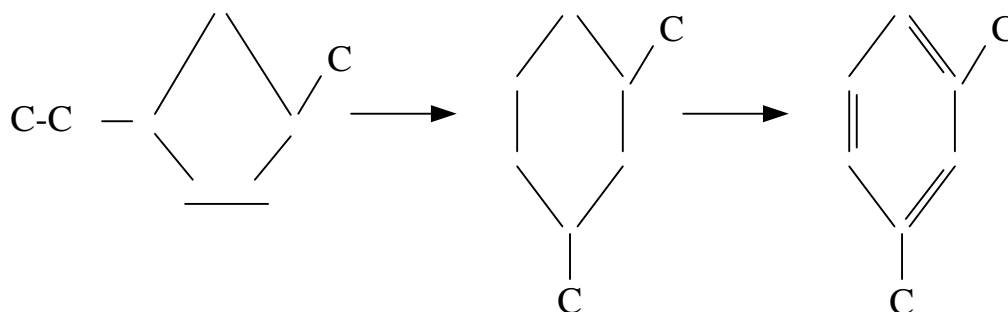


Обычно скорость ароматизации циклогексана на алюмоплатиновом катализаторе значительно больше скорости его изомеризации

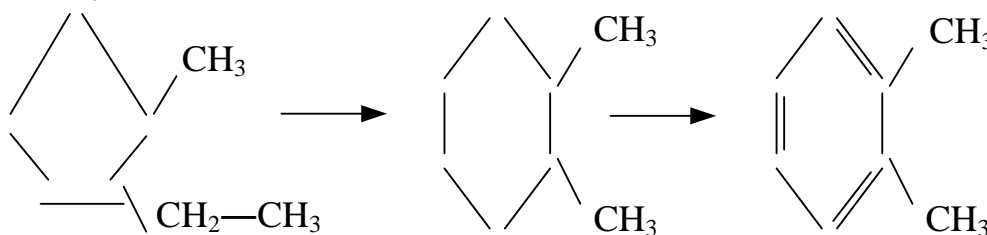
### *Превращения пятичленных нафтенов*

В условиях каталитического риформинга пятичленные нафтенy подвергнутся изомеризации и реакциям, приводящим к раскрытию циклопентанового кольца. Реакции изомеризации могут сопровождаться либо перегруппировкой алкильных заместителей, либо приводить к превращению пятичленных нафтенов в шестичленные.

При осуществлении этой последней реакции на бифункциональном катализаторе риформинга образующиеся при расширении цикла шестичленные нафтенy подвергаются быстрому дегидрированию в ароматические углеводороды. Преимущественное расширение циклопентанового кольца происходит за счет метиленовой группы:



Существует определенная взаимосвязь между расположением алкильных групп в алкилциклопентанах и получаемых ароматических углеводородах. Так, из 1,3-метилалкилциклопентанов получают плавным образом метазамещенные, а из 1,2-метилалкилциклопентанов орто-замещенные бензола:



Скорости дегидроизомеризации зависят от характера алкильных групп и их взаимного расположения в алкилциклопентанах.

Повышение температуры и понижение парциального давления водорода способствуют увеличению селективности превращения метилциклопентана в бензол. Такое изменение условий осуществления реакции благоприятно и с точки зрения химического равновесия, поскольку оно сдвигается в сторону бензола.

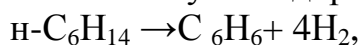
При гидрогенолизе пятичленных нафтенов на платиновых катализаторах может происходить разрыв различных связей пятичленного цикла. Так, в случае метилциклопентана образуются н-гексан, 2-метил- и 3-метилпентан. Относительные скорости гидрогенолиза различных связей пятичленного кольца зависят от строения исходного углеводорода, свойств применяемого платинового катализатора и условий осуществления реакции. Раскрытие кольца метилциклопентана происходит в результате прямого протонирования циклической структуры на кислотных участках катализатора.

Гидрирование н-гексена на металлических участках приводит к получению н-гексана.

Скорость реакции раскрытия кольца метилциклопентана увеличивается с повышением парциального давления углеводорода и тормозится водородом.

### ***Превращения парафиновых углеводородов***

Дегидроциклизация парафинов ведет к образованию как ароматических углеводородов



так и циклопентанов



В условиях каталитического риформинга  $\text{C}_5$ -дегидроциклизация также ведет к превращению парафинов в ароматические углеводороды, так как образующиеся циклопентаны подвергаются дегидроизомеризации.

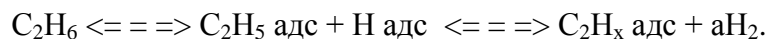
Промышленные процессы изомеризации парафинов осуществляются в условиях, которые позволяют получать высокооктановые компоненты автомобильных бензинов. В отличие от этих процессов каталитический риформинг включает изомеризацию в качестве одной из реакций парафинов, а поэтому условия её протекания предопределяются теми параметрами каталитического риформинга, которые обеспечивают его эффективность, и изомеризация парафинов в условиях каталитического риформинга не может привести к значительному улучшению детонационной стойкости перерабатываемых бензиновых фракций.

Реакции гидрогенолиза, как и реакции гидрокрекинга, приводят к превращению парафинов в подобные же, но более низкомолекулярные углеводороды. При гидрогенолизе может происходить разрыв любых связей С–С в молекулах гексанов. Содержание метана в продуктах реакции значительно возрастает с увеличением степени разветвления

изомеров гексана. Очевидно, в этой реакции значительную роль играет разрыв связей С-С, расположенных на концах углеродных цепей молекул гексанов.

Более избирательно протекают реакции гидрокрекинга изомерных гексанов. Метан образуется в весьма малых количествах и, следовательно, периферийные связи С-С молекул почти не расщепляются.

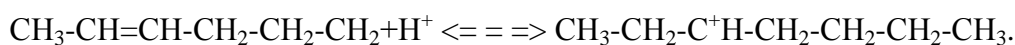
Схема гидрогенолиза этана может быть представлена следующим образом:



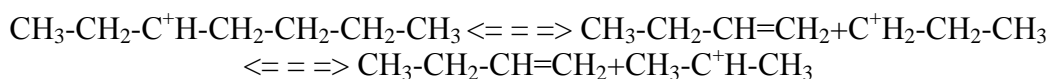
Гидрокрекинг парафинов на катализаторах риформинга протекает по бифункциональному механизму. Реакция гидрокрекинга n-парафинов включает следующие стадии:

1. Дегидрирование n-парафина в n-олефин на металлических центрах катализатора.

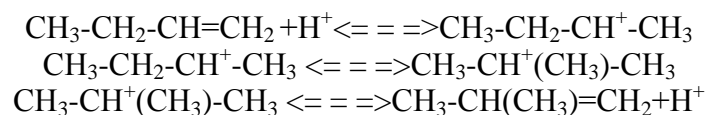
2. Адсорбция n-олефина на кислотных центрах катализатора с образованием вторичного карбокатиона



3. Превращение вторичного карбокатиона в более стабильный третичный, либо крекинг с образованием меньшего иона карбония и олефина



4. Изомеризация n-олефина в изоолефин



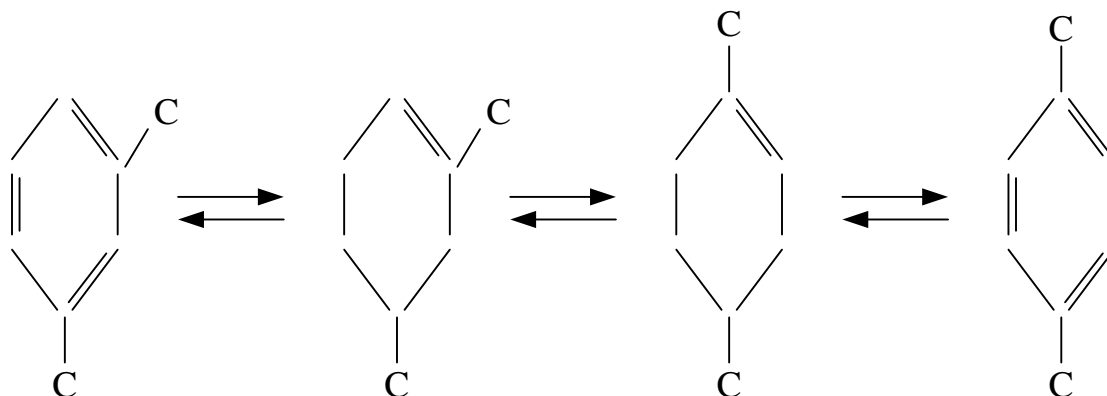
5. Гидрирование образовавшихся олефинов (пропилена, бутиленов) на металлических центрах катализатора в соответствующие парафины.

### ***Превращения ароматических углеводородов***

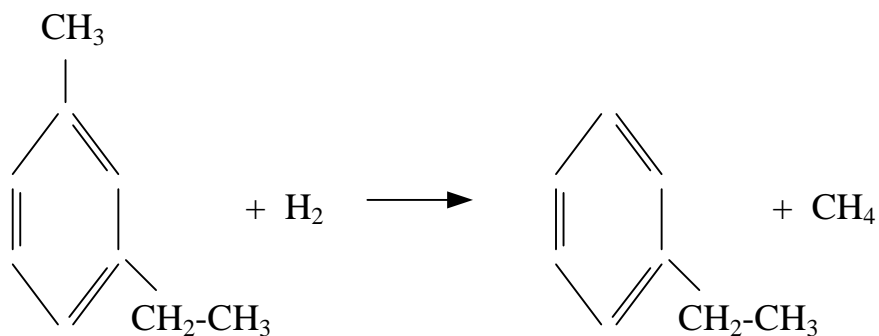
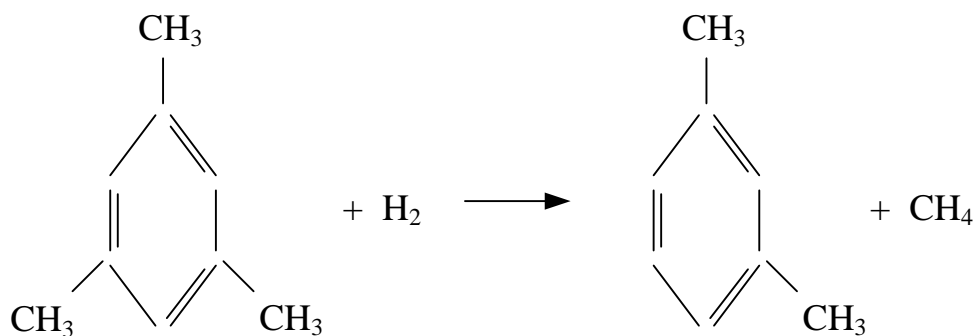
Ароматические углеводороды, содержащиеся в сырье и образующиеся в процессе каталитического риформинга, подвергаются

дальнейшим превращениям, главным образом изомеризации и деалкилированию.

Ксилолы подвергаются изомеризации в условиях каталитического риформинга, если пропускать их над бифункциональным катализатором. Изомеризация ксилолов включает следующие стадии: гидрирование в соответствующий шестичленный циклоолефин, изомеризация циклоолефина по карбокатионному механизму и дегидрирование образовавшегося углеводорода в другой изомер ксилола:



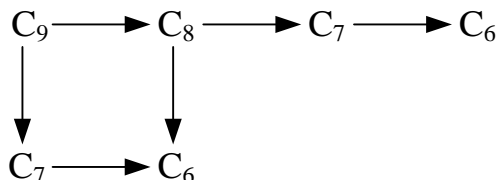
Реакции гидродеалкилирования ароматических углеводородов изучены еще недостаточно. Так, ароматические углеводороды  $C_8$  могут образоваться в результате гидродеалкилирования триметилбензолов и метилэтилбензолов:





Толуол может быть получен как из ксилолов, так и из метолэтилбензолов. Гидродеалкилирование толуола и этилбензола должно привести к образованию бензола.

Таким образом, схему реакций гидродеалкилирования, приводящих к образованию низкомолекулярных ароматических углеводородов при риформинге n-нонана, можно представить следующим образом:



### *Деактивация катализаторов риформинга отложениями кокса*

Снижение активности и селективности катализаторов риформинга вызвано главным образом побочными реакциями, приводящими к образованию на их поверхности бедных водородом углесодержащих отложений, которые обычно называют коксом. Механизм образования кокса на металлических центрах бифункционального катализатора риформинга изучен недостаточно. Можно предположить, что основной причиной дезактивации катализаторов является блокировка активных металлических и кислотных центров отложениями кокса. В результате данных о природе и механизме образования кокса можно сделать следующие выводы:

- Механизм коксообразования можно представить схемой последовательных реакций; углеводороды  $\rightarrow$  смолы  $\rightarrow$  асфальтены  $\rightarrow$  кокс, где смолы и асфальтены являются непердельными промежуточными продуктами уплотнения (НПУ).

- Исходными углеводородами для образования НПУ служат ароматические углеводороды и пятичленные нафтены, образование НПУ происходит в результате реакций уплотнения, конденсации и по механизму диенового синтеза; коксообразование из парафиновых углеводородов происходит через стадию образования нафтенов. Для уменьшения образования кокса процесс риформинга ведут с отклонениями от оптимальных термодинамических условий, что, в свою очередь, приводит к снижению выхода целевых продуктов.

## 2.2. Технологические основы процесса каталитического риформинга

Монометаллические катализаторы риформинга представляют собой платину, нанесённую на  $\gamma$ -или -оксид алюминия, промотированный галогенами [21]. Наиболее широко в качестве носителя используют  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , обладающий термической стабильностью. Носитель должен отличаться высокой степенью чистоты, так как разного рода примеси (натрия, железа, свинца, меди, мышьяка) снижают каталитическую активность платины. От содержания платины в катализаторе риформинга зависит не только его активность, но и стабильность. С увеличением количества платины возрастает активность катализатора в реакциях гидрирования и дегидрирования углеводородов. Повышается также скорость ароматизации парафинов. Вместе с тем улучшается стабильность катализатора в реакционном периоде, в частности, снижается его чувствительность к отравлению серосодержащими соединениями.

Промышленные платиновые катализаторы относятся к бифункциональным:

- Активный носитель ( $\gamma$ -оксид алюминия, алюмосиликат) обладает как протонными, так и апротонными кислотными центрами, на которых протекают карбонийионные реакции – изомеризация нафтеновых колец, гидрокрекинг парафинов и частичная изомеризация образующихся низкомолекулярных парафинов и олефинов;

- Платина, тонко диспергированная на поверхности носителя, обладает гидрирующими – дегидрирующими свойствами.

Активность носителя усиливается при подаче к его поверхности галогенов (преимущественно хлора). Его вводят в период регенерации катализатора или вместе с сырьем. Соотношение количеств осажденной платины и подаваемого галогена близко к единице.

К биметаллическим катализаторам относятся платино-рениевые типа КР-104 и др. Наличие второго металла в катализаторе препятствует рекристаллизации платины – укрупнению кристаллов платины с течением времени и в связи с этим уменьшению числа её активных центров. Применение биметаллических катализаторов даёт возможность снизить рабочее давление, увеличить октановое число бензинов риформинга.

Сырьем каталитического риформинга в большинстве случаев служат прямогонные бензиновые фракции нефтей и газовых конденсатов. Подготовка сырья риформинга включает ректификацию и

гидроочистку. Ректификация используется для выделения определенных фракций бензинов в зависимости от назначения процесса. При гидроочистке из сырья удаляют примеси (сера, азот и др.), отравляющие катализаторы риформинга. Для производства компонента автобензина предпочтительней использовать сырье с началом кипения не ниже 85°C (по ИТК). Для производства ароматических углеводородов используют узкие бензиновые фракции.

Сырье для установок риформинга подготавливают на блоках и установках вторичной ректификации бензинов. Сырье для производства высокооктановых компонентов бензина (фракции 85-180°C и 62-180°C) готовят на установках с простой одно- и двухколонной схемой.

За основу классификации различных модификаций каталитического риформинга принимают систему окислительной регенерации катализаторов [21]. Это процессы со стационарным слоем катализатора, для которых условия процесса выбраны таким образом, чтобы обеспечить длительность межрегенерационного цикла 0,5-1 год и более. Вторую группу составляют процессы с короткими межрегенерационными циклами. Регенерация катализаторов производится в каждом реакторе без прекращения работы установок риформинга. На таких установках имеется дополнительный резервный реактор. Третью группу составляют процессы с движущимся слоем катализатора. Окислительная регенерация производится в выносных аппаратах.

Технология процесса включает ряд стадий, которые вытекают из специфических свойств платиновых катализаторов риформинга и делают возможной их успешную эксплуатацию в промышленных условиях. Гидроочистка – важнейшая стадия подготовки сырья для риформинга. При этом удаляют каталитические яды – металлы (свинец, медь, мышьяк и др.), серу-и азотсодержащие соединения, вызывающие травление платиновых катализаторов. Гидроочищенное сырье подвергают обезвоживанию, чтобы предотвратить отщепление хлора от промотированного последним катализатора риформинга.

Эффективность работы установки риформинга зависит в первую очередь от работы реакционного блока, который состоит из трёх или четырёх последовательно работающих реакторов с промежуточным подогревом парагазовой смеси (рис.2.1).

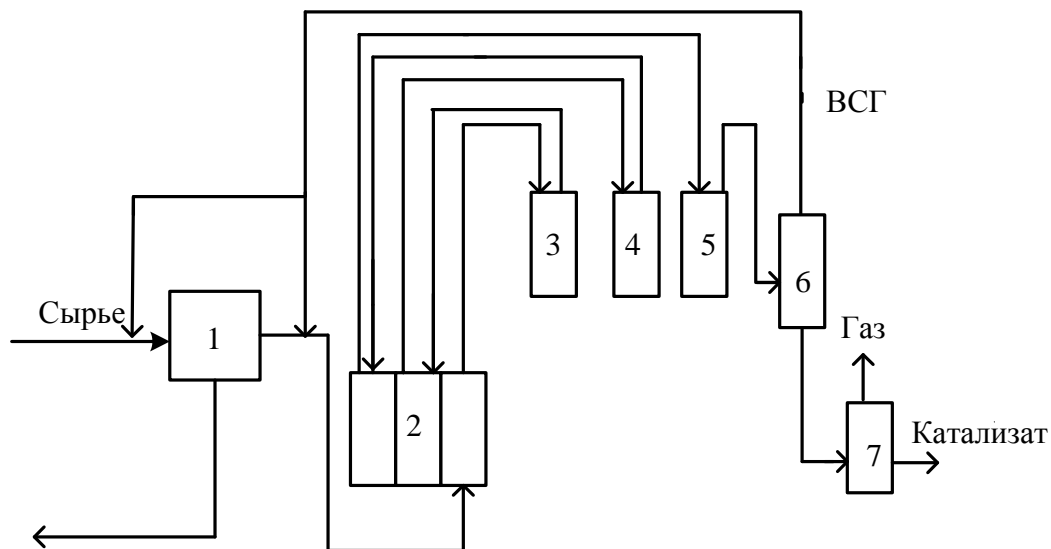
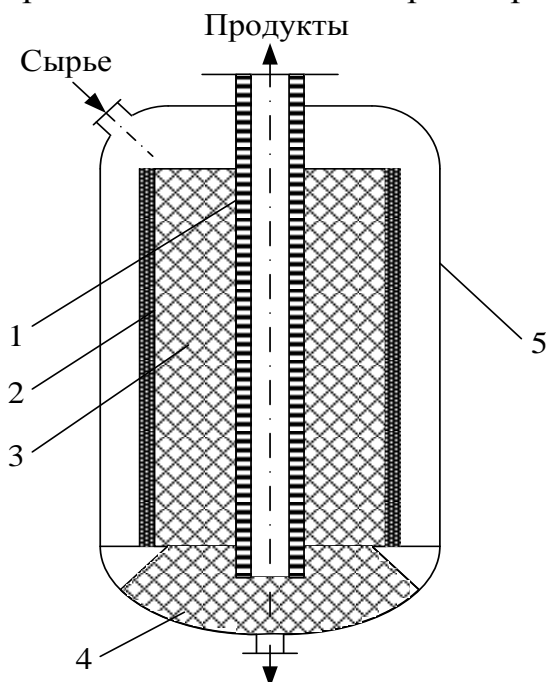


Рис.2.1. Упрощенная технологическая схема установки Л – 35 – 11/1000:  
 1 – блок гидроочистки; 2 – печь; 3,4,5 – реакторы риформинга;  
 6 – сепаратор ВСГ; 7 – блок стабилизации

Сырье (фракция 85–180°С) подается в блок гидроочистки 1 насосом, предварительно смешанное с водородсодержащим газом риформинга (ВСГ). Стабильный гидрогенизат после смешения с циркулирующим (ВСГ) поступает в первую секцию печи 2. Далее реакционная смесь проходит реакторы риформинга 3,4 и 5 с межступенчатым подогревом в соответствующих секциях печи 2. В первом реакторе происходит основное превращение сырья, сопровождающееся понижением температуры на 35–40°С. Во втором реакторе перепад температур составляет 10–15°С, а в третьем реакторе он равен 5-7°С, так как там, в значительной степени протекают реакции гидрокрекинга, характеризующиеся положительным тепловым эффектом. После этого газопродуктовая смесь охлаждается и поступает в сепаратор 6, откуда ВСГ подается на циркуляцию. Катализат с растворенными газами подается в блок стабилизации, где растворенные газы отделяются и подаются на газофракционирование и в топливную сеть. Стабильный риформат после охлаждения выводится в товарный парк.

Корпус реактора (рис 2.2) изготавливается из углеродистой стали, футерованной жароупорным торкет-бетоном. Смесь паров бензина и ВСГ вводится сверху через штуцер [23]. В реактор помещен перфорированный стакан из легированной стали, внутренняя поверхность которого покрыта двумя слоями легированной сетки; такая же сетка покрывает наружную поверхность перфорированной части

осевой трубы 1. Катализатор загружен в стакан и сверху засыпан слоем фарфоровых шариков. Поступающие пары сырья проходят кольцевой зазор между стенкой и стаканом и, двигаясь в радиальном направлении, выходят из слоя катализатора через отверстия в осевой трубе и уходят сверху. Нижняя часть реактора заполнена фарфоровыми шарами. Такая конструкция реактора с радиальным вводом предусматривает пониженное и равномерное гидравлическое сопротивление. На всех установках риформинга со стационарным слоем катализатора предусмотрена его окислительная регенерация.



*Рис.2.2. Конструктивная схема реактора риформинга:  
1 – перфорированная труба; 2 – перфорированный стакан; 3 – катализатор,  
4 – наполнитель; 5 – корпус*

По мере работы катализатор постепенно дезактивируется образующимися отложениями кокса. Регенерации предшествует остановка риформинга, очистка аппаратуры и коммуникаций от жидких к газообразным продуктам. Реактор затем продувается инертным газом (азот) до полного удаления водорода. После этого систему заполняют инертным газом, нагревают и разбавляют воздухом. Газы, образующиеся при выжигании кокса, отводят через нижний штуцер реактора. Регенерированный катализатор прокаливают при  $500^{\circ}\text{C}$  циркулирующим инертным газом и восстанавливают затем водородом.

### 2.3. Построение математической модели процесса риформинга бензинов

Сырьем каталитического риформинга являются фракции 62–105°C и 85–180°C, содержащие компоненты с числом атомов углерода в молекуле не более двенадцати. Поэтому при построении математического описания процесса была учтена конечность, как числа протекающих реакций, так и индивидуальных углеводородов. Это позволило, не отвергая в принципе понятие «непрерывные смеси», оперировать не двумерными эквивалентами концентраций, что в известной степени противоречит физико-химической сущности моделируемого явления, а одномерными ординатами. Отмеченное возможно, если формализм взаимодействия представить с использованием обобщенных функций типа  $\delta$ -функции Дирака. Математически это означает, что при численной реализации системы уравнений кинетики (1.4) решаются не интегро-дифференциальные уравнения, а дифференциальные. Это существенно упрощает методологию решения.

Реакции углеводородов, катализируемые на платине, являются структурно-нечувствительными при дисперсности кристаллов металла, характерной для промышленного катализатора. Это позволяет, пренебрегая влиянием неоднородностей поверхности катализатора на удельные скорости превращений, описывать взаимодействия в рамках кинетики Лэнгмюра. Вместе с тем, при существующих температурах ведения процесса водород интенсивно адсорбируется на платиновых центрах катализатора, и равновесная поверхностная концентрация водорода значительно больше, чем углеводородов. Поэтому кинетика процесса каталитического риформинга бензинов на платиновых контактах может быть описана законом действующих масс с использованием эффективных параметров.

Основываясь на изложенном, обобщенное уравнение кинетической модели процесса риформинга запишется следующим образом:

$$\frac{dC_i(x)}{dt} = \sum_{j=1}^n k_j(x)C_i(x) + \sum_{j=1}^n k_j(x)A(x)C_{H_2} + \sum_s C_{H_2} \sum_j k_s(x')\nu(x, x')C_i(x'), \quad (2.1)$$

$$\sum_s C_{H_2} \sum_s k_s(x')\nu(x, x') \cdot C_i(x'),$$

где  $C_i(x)$ ,  $A(x)$ ,  $k_s(x')$ ,  $k_j(x)$  – распределение концентраций и констант скоростей реакций для  $i$ -ой группы углеводородов;

$x$ ,  $x'$  – количество атомов углерода в молекуле углеводорода;

$\nu(x, x')$  – распределение вероятностей разрыва связей при гидрокрекинге парафиновых углеводородов;

$n$  – количество групповых реакций протекающих в процессе;

$s$  – количество реакций гидрокрекинга.

Первое слагаемое в уравнении (2.1) описывает реакции изомеризации парафиновых и нафтеновых углеводородов, дегидроциклизации парафинов и дегидрирования нафтенов, второе – реакции гидрирования ароматических соединений, третье – реакции гидрокрекинга парафинов и нормального изостроения [24,25].

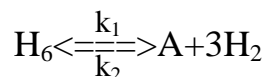
Достоинство данного подхода при математическом описании процесса заключается в следующем [26]:

- сохраняется информация о превращениях углеводородов, объединенных по числу атомов углерода в молекуле;
- устраняется методическая погрешность, возникающая при применении непрерывного подхода к смесям ограниченного состава;
- превращения реагирующих компонентов описываются компактно;
- изменение количества стадий в схеме превращений не сказывается на размерности системы уравнений материального баланса;
- значения кинетических параметров модели представлены таблично в виде распределения по числу атомов углерода в каждом гомологическом ряду, что увеличивает точность их задания в сравнении с дополнительной аппроксимацией;
- упрощается определение значений параметров модели благодаря учёту закономерностей изменения реакционной способности углеводородов в гомологических рядах;
- таблично задаются исходные концентрации углеводородов реагирующей смеси, что устраняет погрешность аппроксимации и облегчает практическое использование модели.

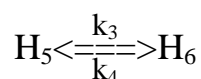
Построение математической модели любого многокомпонентного процесса, в том числе и каталитического риформинга бензинов, осуществляется на основе кинетической схемы, которая включает в себя наиболее существенные химические превращения, так как практически учесть все протекающие реакции невозможно, поскольку реальное их число достаточно велико. На формирование схем превращения углеводородов большое влияние оказывают как уровень знаний о механизме процесса, так и возможности методов разделения и исследования покомпонентного состава бензиновых фракций.

Анализ схем превращения углеводородов в процессе каталитического риформинга и кинетических параметров показал, что целесообразно учитывать следующие основные реакции процесса:

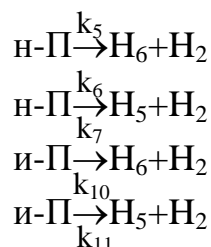
1. Дегидрирование шестичленных циклоалканов с образованием ароматических углеводородов



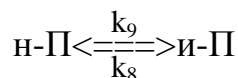
2. Изомеризация циклоалкановых углеводородов



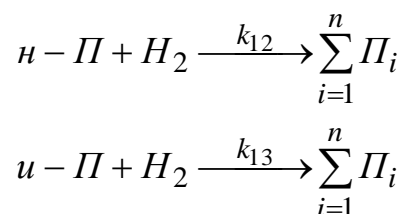
3. Дегидроциклизация алканов и изо-алканов



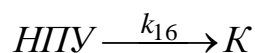
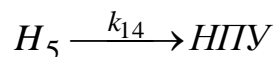
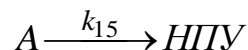
4. Изомеризация алканов.



5. Гидрокрекинг алканов нормального и изостроения до газов



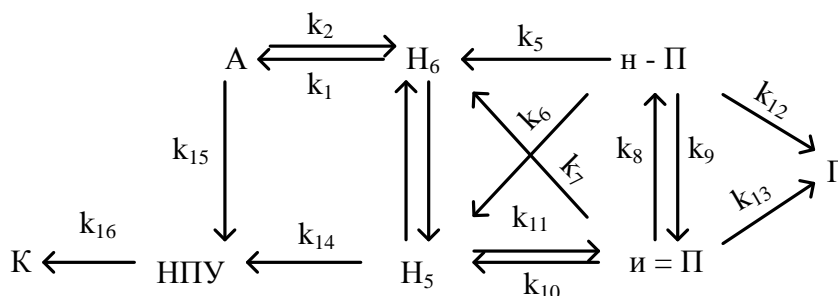
6. Коксообразование из ароматических углеводородов и пятичленные нафтенов через стадию образования продуктов уплотнения



где  $H_5$ ,  $H_6$ ,  $A$ ,  $n-П$ ,  $и-П$ ,  $H_2$ ,  $НПУ$ ,  $k$ ,  $\Gamma$  – пяти- и шестичленные циклоалканы, арены, алканы нормального и изостроения, водород, неопределенные продукты уплотнения, кокс, газообразные углеводороды.



Кинетическая схема, отражающая указанные выше превращения, имеет вид:



Она является основой для разработки математического описания реакторного блока установки каталитического риформинга бензинов.

В соответствии с приведённой выше схемой превращения кинетическая модель процесса каталитического риформинга бензинов будет иметь вид:

$$\begin{aligned} \frac{dC_1(x)}{dt} &= k_1(x)C_2(x) - k_2(x)C_1(x)C_6 - k_{15}(x)C_1(x); \\ \frac{dC_2(x)}{dt} &= -k_1(x)C_2(x) + k_2(x)C_1(x)C_6 - k_4(x)C_2(x) + k_3(x) \cdot C_3(x) + \\ &+ k_5(x)C_4(x) + k_7(x)C_5(x) \\ \frac{dC_3(x)}{dt} &= -k_3(x)C_3(x) + k_4(x)C_2(x) + k_6(x)C_4(x) + \\ &+ k_{10}(x) \cdot C_5(x) - k_{11}(x)C_3(x) - k_{14}(x)C_3(x) \\ \frac{dC_4(x)}{dt} &= -k_5(x)C_4(x) - k_6(x)C_4(x) - k_9(x)C_4(x) + k_8(x)C_5(x) - \\ &- k_{12}(x)C_4(x)C_6 + \sum_{x'=1}^n k_{12}(x') \nu_1(x, x') C_4(x)C_6 + \\ &+ \sum_{x'=1}^n k_{13}(x') \nu_2(x, x') C_5(x)C_6 \\ \frac{dC_5(x)}{dt} &= -k_8(x)C_5(x) + k_9(x)C_4(x) - k_7(x)C_5(x) - k_{10}(x) \cdot C_5(x) + \\ &+ k_{11}(x)C_3(x)C_6 - k_{13}(x)C_5(x)C_6 + \sum_{x'=4}^n k_{13}(x') \nu_3(x, x') \nu_3(x, x') C_5(x)C_6; \end{aligned} \quad (2.2)$$

$$\frac{dC_6}{dt} = 3(k_1(x)C_2(x) - k_2(x)C_1(x)C_6)^3 + k_5(x)C_4(x) + k_6(x)C_5(x) + k_7(x)C_5(x) + k_{10}(x)C_5(x) - k_{11}(x)C_3(x)C_6 - k_{12}(x)C_4(x)C_6 - k_{13}(x)C_5(x)C_6;$$

$$\frac{dC_7(x)}{dt} = k_{14}C_3(x) + k_{15}(x)C_1(x) - k_{16}(x)C_7(x);$$

$$\frac{dC_8}{dt} = k_{16}(x)C_7(x); \quad C_i(0) = C_{i0}, \quad i = \overline{1,8},$$

где  $C_1(x)$ ,  $C_2(x)$ ,  $C_3(x)$ ,  $C_4(x)$ ,  $C_5(x)$ ,  $C_6$ ,  $C_7(x)$ ,  $C_8$  – распределение концентраций ароматических углеводородов, шести- и пятичленных циклоалканов, алканов нормального и изостроения, водорода, непредельных продуктов уплотнения и кокса, соответственно;

$t$  – время контакта;

$k_j(x)$  – константа скорости реакций в  $j$ -й реакции углеводорода с числом атомов углерода  $x$ ;

$v_1(x, x')$  – матрица вероятностей разрыва связей в  $n$ -алканах с образованием  $n$ -алканов с числом атомов углерода  $x'$ ;

$v_2(x, x)$  – матрица вероятностей разрыва связей в изо-алканах с образованием  $n$ -алканов с числом атомов углерода  $x'$ ;

$v_3(x, x)$  – матрица вероятностей разрыва связей в изо-алканах с образованием изо-алканов с числом атомов углерода  $x'$ .

Каталитический риформинг бензинов протекает в среде водородсодержащего газа (ВСГ). Гидроочищенное сырьё на входе в первый реактор установки смешивается с ВСГ в пропорциях, определяемых фракционным и углеводородным составом перерабатываемого сырья, давлением и жёсткостью процесса, а также желательной длительностью цикла работы катализатора до его окислительной регенерации.

Обычно мольное соотношение сырья: водород меняется от 1:4 до 1:10. Наличие в системе избыточного водорода тормозит реакции коксообразования, увеличивая при этом межрегенерационный период работы установки. В математической модели риформинга это учитывается путем объединения математического описания реакторов с моделью сепаратора.

При построении математической модели реактора должны учитываться процессы массо- и теплопереноса, а также гидродинамические условия в объеме реакционной зоны.

Промышленные реакторы риформинга с достаточным приближением можно рассматривать как адиабатические. Сырьё

проходит через слой катализатора в режиме, близком к режиму идеального вытеснения. Обратным смешением можно пренебречь [21].

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при принятых размерах зерна промышленного катализатора тормозящим действием внутренней диффузии можно пренебречь для всех реакций, кроме реакций наиболее быстрых дегидрирования нафтенов. При понижении линейной скорости газового потока только последние могут перейти во внешнедиффузионную область. Внешнюю диффузию можно не учитывать [21].

Модель реактора и реакционного блока каталитического риформинга должна быть дополнена уравнениями теплового баланса.

Наибольшим эндотермическим эффектом обладает основная реакция процесса – реакция дегидрирования шестичленных нафтяных углеводородов. Поэтому в реакторах риформинга наблюдается значительное снижение температуры в первом аппарате. По мере протекания процесса эндотермические эффекты сглаживаются вследствие все более сильного протекания реакций гидрокрекинга парафинов, идущих с выделением тепла. Уравнение теплового баланса химических реакций, протекающих в процессе каталитического риформинга можно записать в виде:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{C_p^*} \sum_{i=1}^n \sum_{x=1}^m \pm Q_i(x) \cdot W_i(x); \quad (2.3)$$

где  $Q_i$  – количество тепла, выделяющегося в  $i$  – химической реакции;

$C_p^*$  – теплоемкость реакционной смеси;

$T$  – температура смеси,  $n$  – количество реакций.

Мольная теплоемкость реагирующей смеси рассчитывается по следующему уравнению:

$$C_p^* = \sum_{i=1}^n \sum_{x=1}^m C_i(x) [a_i(x) + b_i(x)T + C_i(x) \cdot T^2]; \quad (2.4)$$

где  $i=1 \div 5$  – соответствует определенному гомологическому ряду углеводородов;

$x=1 \div m$  – соответствует количеству атомов углерода в углеродной цепочке.

Коэффициенты  $a_i(x)$ ,  $b_i(x)$ ,  $c_i(x)$  могут быть определены по табличным данным [24].

Если полная модель процесса риформинга разрабатывается с учетом реакций компонентов, то в уравнении теплового баланса должен учитываться тепловой вклад каждой из рассматриваемых реакций  $\Delta H_i(x)$  отдельного углеводорода

Однако определение  $\Delta H_i(x)$ , как и расчет теплоёмкости, требует большого объема исходных данных, точные численные значения которых не всегда известны. Приближенное определение недостающих параметров приводит к значительной погрешности расчета на модели. Кроме того, в этом случае уравнение теплового баланса окажется слишком громоздким.

Сокращение объема необходимых исходных данных может быть обеспечено, если вместо расчета  $\Delta H_i(x)$  для реакций индивидуальных соединений использовать среднее значение  $\Delta H_i(x)$  для каждой группы углеводородов и рассчитывать их, например, как среднее арифметическое наиболее вероятных реакций. Тогда уравнение теплового баланса будет иметь вид

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{1}{C_p^*} \sum_{i=1}^n \Delta H_i \cdot k_i(x) \cdot C_i(x) \quad (2.5)$$

Оценка и выбор кинетических параметров математического описания каталитического риформинга бензинов может быть произведена на основе анализа литературных и экспериментальных данных [20,21,26].

Распределения  $v(x,x')$ , характеризующие вероятность образования углеводородов с меньшей длиной углеводородной цепочки при крекинге парафинов нормального изостроения, можно определить на основании работы [27] с привлечением экспериментальных результатов [26]. При расчете  $v(x,x')$  обычно полагается, что на платиновом катализаторе наиболее вероятен разрыв С-С связей, находящихся в  $\beta$ -положении, вследствие чего распределение вероятностей разрыва связей в углеводороде имеет вид нормального статистического распределения.

Разрыв центральных С-С связей в алкане  $C_nH_{2n+2}$  происходит пропорционально  $2/n$ , где  $n$  – число атомов углерода. Последняя С-С связь рвется пропорционально  $a/(n-1)$ , а предпоследняя –  $b/(n-2)$ ; в алканах с нечетным количеством атомов углерода –  $a/(n-2)$  и  $b/(n-3)$ , соответственно, где параметры  $a$  и  $b$  рассчитываются аналогичным образом, причем за базовый углеводород в группе изомеров

принимается наиболее характерный компонент данной группы, содержание которого в бензиновой фракции максимально.

При переходе от кинетической модели к математической модели реактора установки каталитического риформинга бензинов целесообразно интегрирование системы дифференциальных уравнений осуществлять по слою катализатора.

Тогда математическая модель реакторного узла установки каталитического риформинга бензинов будет иметь вид:

$$\begin{aligned}
 G \frac{dC_1(x)}{dV} &= k_1(x)C_2(x) - k_2(x)C_1(x)C_6 - k_{15}(x)C_1(x); \\
 G \frac{dC_2(x)}{dV} &= -k_1(x)C_2(x) + k_2(x)C_1(x)C_6 - k_4(x)C_2(x) + k_3(x)C_3(x) + \\
 &+ k_5(x)C_4(x) + k_7(x)C_5(x); \\
 G \frac{dC_3(x)}{dV} &= -k_3(x)C_3(x) + k_4(x)C_2(x) + k_6(x)C_4(x) + \\
 &+ k_{10}(x)C_5(x) - k_{11}(x)C_3(x) - k_{14}(x)C_3(x); \\
 G \frac{dC_4(x)}{dV} &= -k_5(x)C_4(x) - k_6(x)C_4(x) - k_9(x)C_4(x) + \\
 &k_8(x)C_5(x) - k_{12}(x)C_4(x)C_6 + \\
 &\sum_{x'} k_{12}(x') \nu_1(x, x') C_4(x)C_6 + \\
 &\sum_{x'} k_{13}(x') \nu_2(x, x') C_5(x)C_6; \\
 G \frac{dC_5(x)}{dV} &= -k_8(x)C_5(x) + k_9(x)C_4(x) - \\
 &- k_7(x)C_5(x) - k_{10}(x)C_5(x) + k_{11}(x)C_3(x)C_6 - k_{13}(x) \\
 &C_5(x)C_6 + \sum_{x'} k_{13}(x') \nu_3(x, x') C_5(x)C_6; \\
 G \frac{dC_6}{dV} &= 3[k_1(x)C_2(x) - k_2(x)C_1(x)C_6] + k_5(x)C_4(x) + \\
 &+ k_{10}(x)C_5(x) + k_7(x)C_5(x) + k_{10}(x)C_5(x) - \\
 &- k_{11}(x)C_3(x)C_6 - k_{12}(x)C_4(x)C_6 - k_{13}(x)C_5(x)C_6;
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

$$G \frac{dC_7(x)}{dV} = k_{14}C_3(x) + k_{15}(x)C_1(x) - k_{16}(x)C_7(x);$$

$$G - \frac{dC_8}{dV} = k_{16}(x)C_7(x);$$

$$G \frac{dT}{dV} = \frac{1}{C_p^*} \sum_{j=1}^n Q_j,$$

где  $Q_1 = \Delta H_1 \sum_x [k_1(x)C_2(x) - k_2(x)C_1(x) * C_6]$

$$Q_2 = -\Delta H_2 \sum_x k_{15}(x)C_7(x)$$

$$Q_3 = \Delta H_3 \sum_x [k_2(x)C_1(x)C_6 - k_1(x)C_2(x)];$$

$$Q_4 = -\Delta H_4 \sum_x k_5(x)C_4(x);$$

$$Q_5 = -\Delta H_5 \sum_x k_6(x)C_4(x);$$

$$Q_6 = -\Delta H_6 \sum_x k_7(x)C_5(x);$$

$$Q_7 = \Delta H_7 \sum_x [k_{10}(x)C_5(x) - k_4C_3(x)];$$

$$Q_8 = -\Delta H_8 \sum_x k_{14}(x)C_3(x);$$

$$Q_9 = -\Delta H_9 \sum_x k_{16}(x)C_7(x);$$

$$Q_{10} = -\Delta H_{10} \sum_x k_{12}(x)C_4(x) C_6;$$

$$Q_{11} = \Delta H_{11} \sum_x k_8(x)C_5(x) - k_9(x) C_4(x);$$

$$Q_{12} = \Delta H_{12} \sum_x k_{13}(x)C_5(x) C_6,$$

где  $V$  – объем слоя катализатора, м<sup>3</sup>;

$G$  – расход реакционной смеси, м<sup>3</sup>/с.

Система уравнений (2.7) при  $V=0$  удовлетворяет начальным условиям:

$$C_1(x,0)=C_{10}(x), C_2(x,0) = C_{20}(x), C_3(x,0)=C_{30}(x),$$

$$C_4(x,0) = C_{40}(x), C_5(x,0)=C_{50}(x),$$

$$C_6(0) = 0, C_7(x,0) = 0, C_8(0) = 0, C_9(0)=0,$$

$$T(0)=T_{вх}, 1 \leq x \leq 12.$$

Данную модель следует дополнить формулой расчета октанового числа риформата по его углеводородному составу. При переходе от

реактора к реактору необходимо учитывать температуру смеси на входе в каждый реактор в связи с подогревом ее в печах.

В табл. 2.1 приведено сравнение расчетных и экспериментальных показателей работы реакторов промышленной установки риформинга бензинов.

Таблица 2.1

Изменение концентраций углеводородов в процессе каталитического риформинга бензинов (фракция 85–180°С)

Углеводороды	Исходное сырье	1 реактор	2 реактор	3 реактор	
		расчет	расчет	расчет	экспер.
C <sub>4</sub> ...	0	0	0	0	3,25
C <sub>5</sub> ...	0	1,58	3,9	5,60	-
C <sub>6</sub> ...	5,9	6,41	6,72	5,30	5,10
C <sub>7</sub> ...	9,9	8,51	5,92	1,97	2,80
C <sub>8</sub> ...	7,6	5,46	2,58	0,29	0,70
C <sub>9</sub> ...	4,9	1,62	0,26	0,01	0,20
C <sub>10</sub> ...	1,3	0,49	0,08	сл.	сл.
н-П	28,7	24,08	19,55	13,18	12,15
C <sub>4</sub> ...	0	0	0	0	3,25
C <sub>5</sub> ...	0,1	0,89	2,46	5,49	-
C <sub>6</sub> ...	4,6	5,77	7,56	9,71	10,00
C <sub>7</sub> ...	8,3	9,71	10,52	6,60	7,70
C <sub>8</sub> ...	9,0	7,91	5,25	4,11	2,90
C <sub>9</sub> ...	3,08	2,84	1,02	0,03	0,20
C <sub>10</sub> ...	6,7	4,28	1,70	0,14	сл.
и-П	31,5	31,39	28,52	23,09	24,05
Картализат	-	96,29	90,81	80,90	79,00
О.Ч.	-	57,21	73,86	83,50	84,00

Примечание. Раскладка катализатора 1:2:4;  $T_{вх}=773$  К; о.с.=1,2ч<sup>-1</sup>;  
 $P=1,5$ МПа

На рис. 2.3 показано изменение температуры по реакторам риформинга (фракция 85-180<sup>0</sup>С,  $T_{вх}=773\text{K}$ )

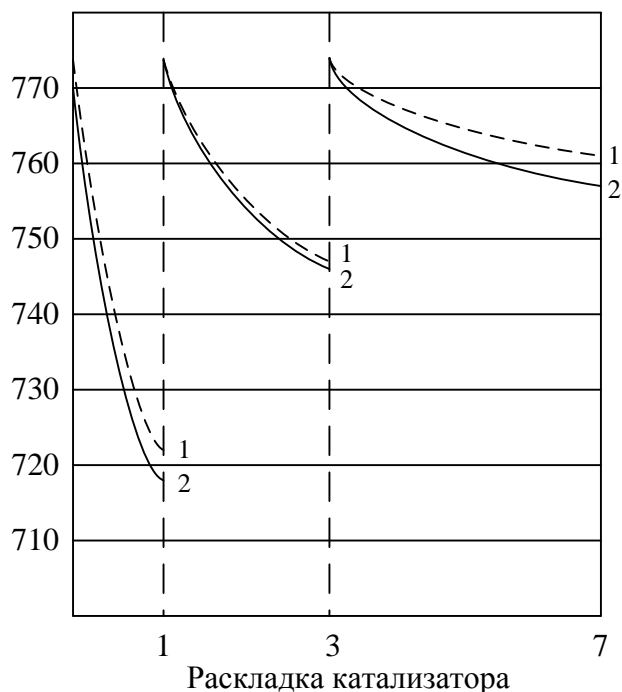


Рис.2. 3. Изменение температуры по реакторам риформинга  
--расчетная кривая 2—экспериментальная кривая

Таким образом, математическая модель реакторного узла установки риформинга позволяет рассчитать изменение покомпонентного содержания углеводородов в каждом реакторе; показывает изменение температуры в ходе процесса; учитывает давление в системе, разбавление водородсодержащим газом, раскладку катализатора по реакторам.

Имея такую математическую модель, можно провести исследование влияния технологических параметров и состава сырья на выход катализата, выполнить оптимизационные расчеты реакторного узла в отношении числа реакторов в узле, распределения катализатора и профиля температур в них [26,28-30].



### 3. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЦИКЛИЗАЦИИ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Возможность получения ароматических углеводородов из низкомолекулярных, парафинов  $C_3-C_5$  была показана Чичери в конце 60-х годов и описана им в серии работ [32].

Дегидроциклизация низших алканов в ароматические углеводороды с высокой селективностью протекает на искусственно синтезированных сверхвысококремнеземных цеолитах, обладающих специфическими свойствами и значительно отличающихся от всех других типов катализаторов.

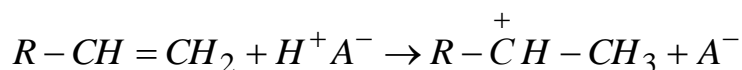
Процесс ароматизации низкомолекулярных парафиновых углеводородов на цеолитных катализаторах типа ZSM-5 является альтернативным способом получения ароматических соединений (бензола, толуола, ксилолов), которые широко используются в нефтехимической промышленности в качестве высокооктановых компонентов моторных топлив и в органическом синтезе при производстве пластических масс, волокон, синтетических смол, красителей. Кроме того, в результате реализации процесса ароматизации легких алканов можно эффективно утилизировать отходящие газы нефтехимических производств [31,41].

#### 3.1. Механизм и кинетические закономерности ароматизации легких алканов на цеолитных катализаторах

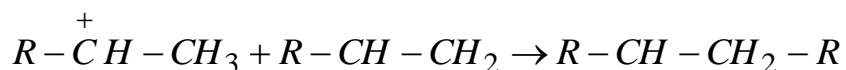
Сформулированы различные гипотезы о поверхностном механизме превращений углеводородов на высококремнистых цеолитах, о типах и структуре активных центров катализатора и о роли катионов металла и инициировании реакций процесса [36-38].

В работе [33] показано, что цеолит H-ZSM-5 обладает сильными кислотными свойствами, которые обуславливают протекание реакций процесса ароматизации легких алканов через промежуточный карбоний – ион. Благодаря этим свойствам на катализаторе H-ZSM-5 протекает конверсия алканов в смесь алкенов и ароматических углеводородов.

Реакция начинается с образования иона карбония путем адсорбции алкена на кислотном центре цеолита



Затем ион карбония реагирует со вторым алкеном, образуя димер



Когда число атомов углерода в цепочке превышает 6, происходит циклизация, в последствии реакции переноса водорода приводят к образованию смеси ароматических углеводородов и алканов.

Пространственные ограничения цеолита препятствуют образованию молекул с более чем 10 атомами углерода. Цеолит кроме олигомеризации неизбежно катализирует и реакции крекинга.

Авторами [33] показано, что введение катионов галлия в цеолиты увеличивает выход ароматических углеводородов при превращении низких алканов, однако при этом кислотность цеолитов H-ZSM-5 в Ga-ZSM-5 примерно одинакова и введение Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в цеолит H-ZSM-5 не приводит к возникновению новых типов брэнстедовских кислотных центров или к усилению кислотных свойств ОН-групп исходного цеолита.

В работе [34] делается вывод о том, что причин положительного эффекта Ga в ароматизации может быть несколько:

–возможно, реакционная среда или предварительная обработка в различных газовых средах, оказывающих сильное влияние на каталитические свойства, сопровождается диспергацией галлийсодержащей фазы и миграцией дегидроксилированных ионов галлия в каналы цеолита;

–не исключено также, что активация молекул алканов протекает на поверхности галлийсодержащей фазы с последующим превращением интермедиатов в каналах цеолитов.

При использовании галлиевой формы катализатора (Ca-ZSM-5) выход промежуточных соединений (низших олефинов и углеводородов C<sub>4</sub> и C<sub>5</sub>) ниже, что свидетельствует об ускорении превращения этих соединений в ароматические углеводороды на данном типе цеолита. Установлено так же, что включение в цеолит галлия повышает глубину превращения и селективность образования ароматических углеводородов, которая при 500°C превышает 70%. По-видимому, катион Ga более активен в реакции ароматизации промежуточных соединений, а не в активации исходной молекулы пропана, т.к. в его присутствии снижается вклад реакции распада промежуточных соединений с образованием низкомолекулярных продуктов.

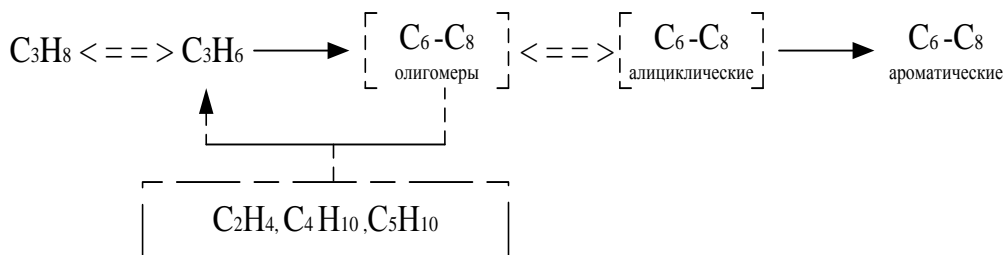


Рис. 3.1. Схема реакций ароматизации пропана

Повышение содержания галлия более чем на 1% масс. приводит лишь к незначительному увеличению конверсии и селективности пропана. Для образцов цеолита ZSM-5 с соотношением  $SiO_2/Al_2O_3 = 62$  предельное содержание галлия, введенного методом ионного обмена, составляет 1,2 % масс. Авторы [33, 34] предполагают, что количество вводимого галлия в катализатор зависит от числа ионообменных центров в H-ZSM-5, которое в свою очередь ограничено содержанием ионов алюминия в катализаторе.

Авторы [34] предполагают, что ионы галлия оказывают прямое влияние на активацию пропана. Действительно, пропилен реагирует гораздо быстрее, чем пропан, и это указывает на то, что стадия 1 (рис.3.1) имеет лимитирующее влияние на конверсию пропана и что Ga увеличивает скорость превращения пропана. Высказано предположение о том, что реакции дегидрирования катализируются галлием, а реакции олигомеризации и циклизации олигомеров кислотными центрами.

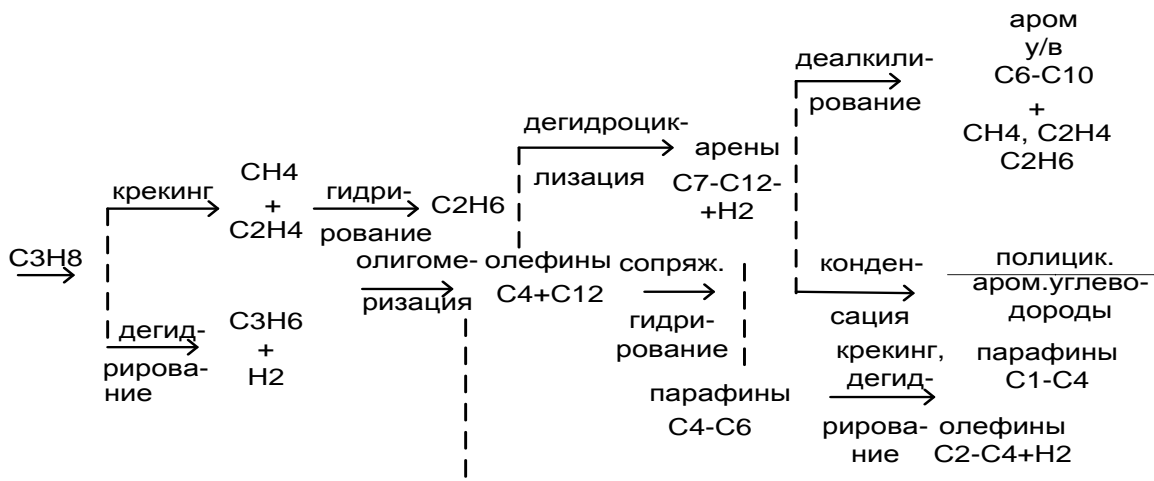


Рис. 3.2. Схема превращений пропана на высококремнеземных цеолитах типа пентасила

Исследования показывают, что превращения низкомолекулярных углеводородов на высококремнеземных цеолитах протекает по схеме, приведенной на рис. 3.2.

Из анализа приведенных выше данных о протекании процесса на цеолитных катализаторах можно заключить, что:

- цеолиты ZSM-5 обладают сильными кислотными свойствами;
- основной реакцией, лимитирующей процесс в целом, является стадия активации молекулы исходного алкана;
- превращение углеводородов на цеолитном катализаторе протекает с образованием ионов карбония;

–механизм реакций, протекающих на цеолитном катализаторе, является сложным и окончательно не выяснен. Он определяется наличием брэнстедовской и льюисовской кислотности, а также влиянием ионов галлия на ароматизированную способность катализатора.

–в процессе ароматизации протекают реакции переноса водорода крекинга, олигомеризации.

В настоящее время исследованы [31, 34-41] кинетические закономерности в превращения легких алканов на цеолитных катализаторах с образованием ароматических углеводородов.

Сравнение процесса превращения пропана на катализаторах H-ZSM-5 и Ga-ZSM-5 показало (табл. 3.1), что введение катионов галлия в цеолит увеличивает выход и селективность образования ароматических углеводородов. И наоборот, селективность по метану и этану уменьшается.

На рисунках 3.3 и 3.4 показано изменение выхода углеводородов в зависимости от конверсии пропана. Поведение каждого компонента дает важную информацию о пути реакции. Ароматические углеводороды не являются первичными продуктами, поскольку их образование увеличивается с ростом конверсии пропана. Вероятно, они образуются во вторичных реакциях низших олефинов.

Низшие олефины  $C_4-C_5$  являются промежуточными соединениями, так как их выход уменьшается при высокой степени превращения пропана. Низшие олефины могут олигомеризоваться, давая более тяжелые углеводороды.

Таблица 3.1

Превращение пропана на цеолитсодержащих катализаторах при  $P=0,1$ МПа

Катализатор	H-ZSM-5	Ga-ZSM-5
$SiO_2/Al_2O_3$	47	47
Содержание металла или оксидов,% масс.	0	1,6

Продолжение табл. 3.1

Температура, °С	550	550
Объемная скорость, ч-1	40,0	10,8
Конверсия, %	56,0	85,5
Выход ароматических углеводородов, %	16,9	61,7
Распределение продукта, %		
CH <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	43	22,7
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	20,9	4,2
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-	-
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> +C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	5,0	0,7
C <sub>5+</sub>	1,1	0,2
Распределение ароматических углеводородов, % масс.		
бензол	25,4	40,2
толуол	46,2	40,7
ксилолы+этилбензолы	26,0	12,6
C <sub>9+</sub>	2,4	6,5

Температура процесса является решающим фактором, определяющим глубину и направление превращения парафиновых углеводородов на цеолитных катализаторах.

При превращении пропана на катализаторе Ga-ZSM-5 с отношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=62 и содержанием галлия 1,6 % вес. ароматические углеводороды начинали образовываться при 400<sup>0</sup>С, а максимальная селективность (70% масс) достигалась при 500<sup>0</sup>С. Состав ароматических углеводородов при 550<sup>0</sup>С. Состав ароматических углеводородов при 550<sup>0</sup>С был следующим: бензола – 35%, толуола – 52%, ксилолов – 13%.

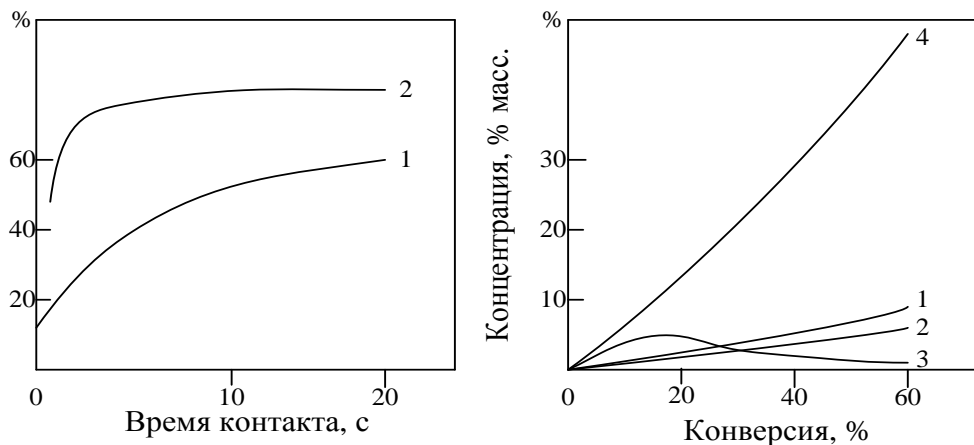


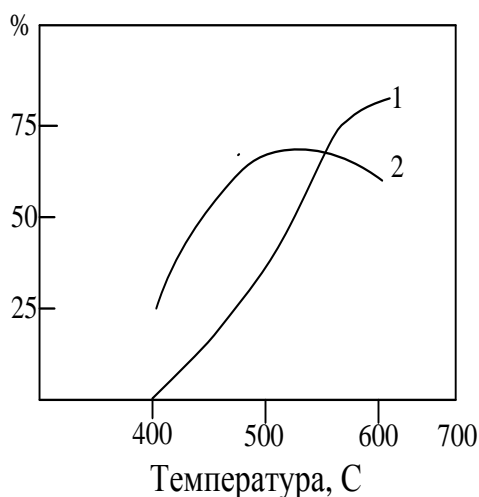
Рис. 3.3. Зависимости конверсии пропана (1) и селективности по ароматическим углеводородам (2) от времени контакта на Ga-ZSM-5 при 550<sup>0</sup>С

Рис. 3.4. Зависимость выхода углеводородов от конверсии пропана на Ga ZSM-5 при T=500<sup>0</sup>С: 1–метан, 2–этан, 3–этилен+пропилен, 4–ароматические углеводороды.

Влияние температуры на конверсию и селективность образования ароматических углеводородов показано на рис. 3.5. Конверсия пропана увеличивается с ростом температуры реакции. Селективность превращения в ароматические углеводороды имеет экстремальный характер, т.е. существует область оптимальных температур.

С ростом температуры увеличивается выход метана, этана, уменьшается содержание низших олефиновых углеводородов и  $C_4$ – $C_5$  алканов.

При дегидроциклизации легких алканов выход ароматических углеводородов увеличивается в ряду: пропан < бутан < пентан. Основным углеводородом ароматического ряда, получаемым в результате дегидроциклизации пропана, является бензол. Из бутанов образуются, в основном ксилолы и толуол, в значительно меньшем количестве обнаружены бензол и ароматические углеводороды состава  $C_9$ – $C_{10}$  [16].



*Рис.3.5 Зависимость конверсии пропана (1) и селективности(2) ароматических углеводородов от температуры реакции на Ca-ZSM-5*

В целом следует отметить, что в сопоставимых условиях активность цеолитных катализаторов (глубина превращения сырья) и активность в образовании ароматических углеводородов с увеличением молекулярного веса парафина возрастали. Это значит, что для достижения определенного уровня конверсии и выхода ароматических углеводородов при использовании в качестве сырья алкана большего молекулярного веса нужна меньшая температура (рис.3.6).

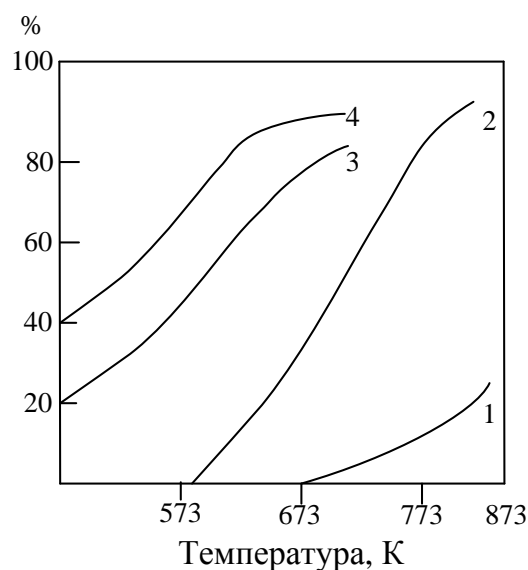


Рис 3.6. Зависимости конверсии этана (1), пропана (2), н-бутана (3) и н-пентана (4) от температуры на Ga-силикате

В процессе циклар при использовании сырья, состоящего из смеси пропана и бутана, выход ароматических углеводородов и водорода линейно возрастает в зависимости от увеличения доли бутана в смеси.

Были исследованы превращения н-бутана на галлийсиликатном катализаторе. В табл. 3.2 приведены результаты данного исследования, в котором распределение продуктов имеет такие же закономерности изменения от времени контакта, как и при превращении пропана.

С увеличением объемной скорости степень превращения сырья уменьшается, выход ароматических углеводородов бензола и толуола падает, а содержание ксилолов и содержание компонентов изменяется незначительно.

С ростом объемной скорости увеличивается выход промежуточных алифатических углеводородов  $C_5-C_6$  и олефинов  $C_2-C_4$ . Следует отметить то, что при этом уменьшается выход алканов  $C_1-C_3$ .

Таблица 3.2  
Распределение продуктов в дегидроциклизации бутана

Температура, С	550	550
Вес н-бутана/вес катализатора в час <sup>-1</sup>	1,5	1,1
Время, ч	3-3,5	3,75-4, 25
Распределение компонентов, вес. % :		
$C_1-C_2$ (парафины)	20,8	28,2
$C_2 - C_4$ (олефины)	14,4	14,0
н-бутан	40,0	26,0

Продолжение табл. 3.2

изобутан	3,8	2,6
жидкие	21,0	29,0
Распределение жидкого продукта, вес. %:		
C <sub>5</sub> – C <sub>6</sub> (алифатические)	5,4	1,0
бензол	20,8	22,7
толуол	43,0	45,0
этилбензол	2,0	1,8
ксилолы	23,6	23,2
C <sub>9+</sub> и выше	5,2	6,3

Были проведены опыты [36] с циклогексаном на Ga- и H-формах пентасилов. Полученные данные позволили оценить скорости превращения циклогексана на исследуемых катализаторах и сравнить их с соответствующими скоростями превращений пропана на тех же системах. Установлено, что при 400°C, когда пропан практически не образует ароматические углеводороды (конверсия пропана в C<sub>1</sub>–C<sub>2</sub> – углеводороды составляет 2%), циклогексан претерпевает значительные превращения с образованием ароматических углеводородов. Скорость превращения циклогексана на HZSM (400°C) более чем на порядок превышает скорость превращения пропана (500°C); константы скоростей соответственно равны 3,84 и 0,27 с<sup>-1</sup>. На Ga-HZSM в аналогичных условиях конверсия циклогексана проходит с еще большей скоростью, чем на исходной форме пентасила. При рассмотрении селективности образования продуктов реакции из циклогексана следует отметить: а) значительный распад циклогексанового кольца в достаточно мягких условиях проведения эксперимента; б) большое содержание в продуктах реакции ароматических углеводородов состава C<sub>7</sub>–C<sub>9</sub>, а не бензола, что также указывает на предварительный распад C<sub>6</sub>-цикла и говорит в пользу промежуточного образования алифатических фрагментов и олигомеров с последующими стадиями их превращения в ароматические углеводороды.

В работе [35] были исследованы кинетические закономерности ароматизации лёгких алканов C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> на Ga-содержащем цеолитном катализаторе типа ZSM-5. На основе совокупности химических реакций разработана кинетическая модель сложного многокомпонентного процесса.



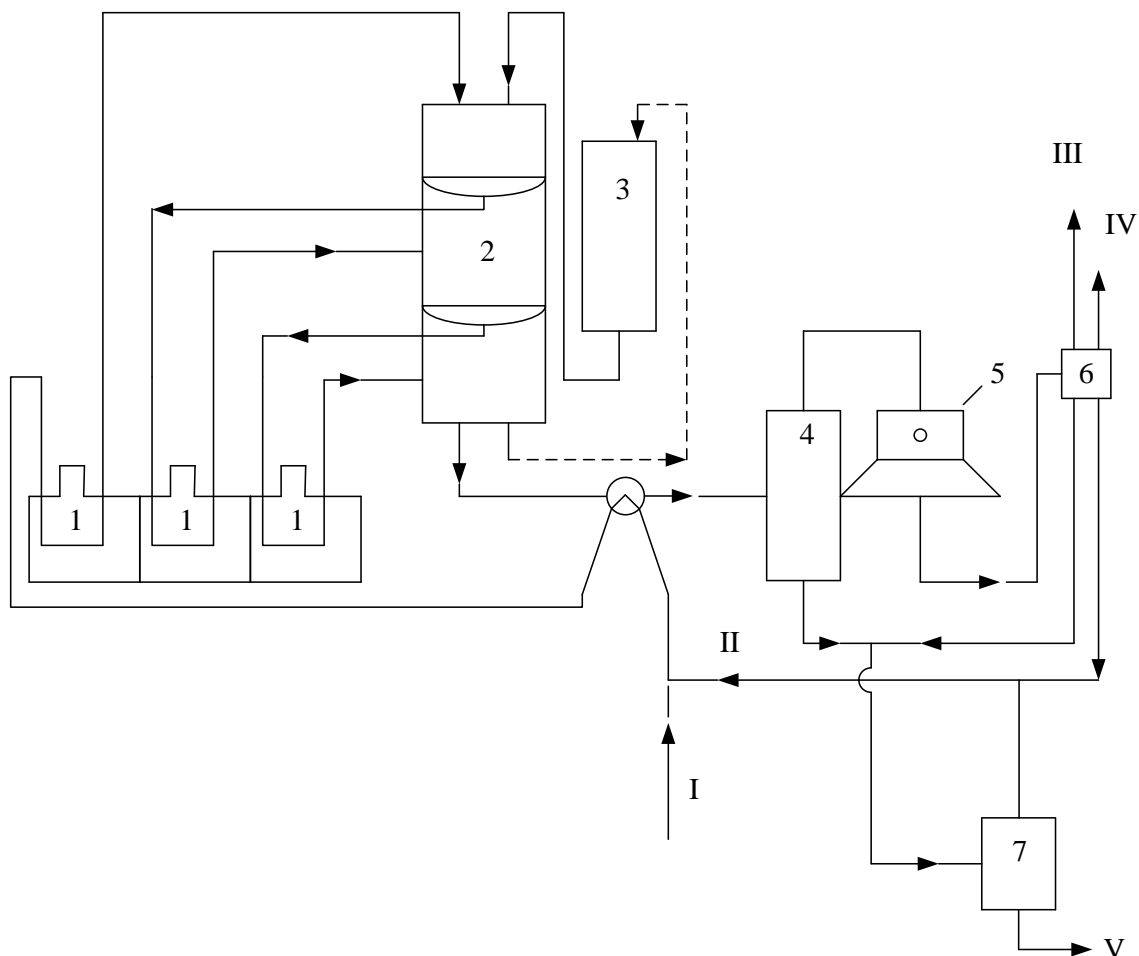
### 3.2. Особенности технологического оформления процесса

За рубежом до уровня промышленной реализации доведены процессы «Циклар» (фирмы "Бритиш петролиум" Великобритания и ЮОП, США), в качестве сырья, для которого используют пропан и бутан [31], «Z-FORMING» (Мицубиси Оил), кроме того, разработаны новые процессы ароматизации алканов [39, 59].

Установка процесса «Циклар» состоит из двух секций: реакционной, включающей также выделение продуктов, и регенерации катализатора (рис.3.7). Обе секции могут работать независимо друг от друга. Свежее сырье в смеси с небольшим количеством циркулирующего непревращенного сырья нагревают до заданной температуры и подают в первый из четырех реакторов с промежуточным подогревом реакционной смеси между реакторами, что обеспечивает высокую конверсию, несмотря на эндотермичность реакций. Реакторы характеризуются глубоким перепадом давления, имеют радиальный ввод сырья и устанавливаются вертикально один над другим, что обеспечивает перемещение катализатора между реакторами.

Поток, отходящий от четвертого реактора, проходит через теплообменник подогрева сырья, охлаждается и частично конденсируется перед поступлением в сепаратор низкого давления. Жидкие продукты из сепаратора направляют в отпарную колонну, с низа которой отбирают ароматические углеводороды  $C_6$  и выше. Пары из сепаратора отбирают и направляют в секцию газоразделения, где отделяют водород и легкие побочные продукты от непревращенного сырья, которое возвращают в реактор вместе с головным погонном отпарной колонны. Небольшое количество ароматических углеводородов, выделяемое в секции газоразделения, направляют в отпарную колонну. Обычно получают водород чистотой 95 % масс.

Катализатор из последнего реактора газолифтом подают на верх регенератора, который он проходит нисходящим потоком под действием силы тяжести. Регенерированный катализатор газолифтом подают на верх первого реактора. Таким образом, поддерживается постоянный и высокий уровень активности и селективности катализатора, исключая возможность повышения температуры процесса для компенсации дезактивации катализатора. Надежность системы очень высока, КПД установки обычно превышает 95 %.



*Рис.3.7. Технологическая схема процесса циклар:*

*I – промежуточные подогреватели; 2 – реактора; 3 – секция непрерывной регенерации катализатора; 4 – газосепаратор; 5 – дожимной компрессор; 6 – секция газофракционирования; 7 – отпарная колонна; линии: I – свежее сырьё; II – рециркулат; III – водород; IV – топливный газ; V – ароматические углеводороды C<sub>6</sub> и выше*

В процессе «Циклар» перерабатывается 1600 м<sup>3</sup>/сут. пропана, а в качестве продуктов получают бензол, водород, компонент бензина и топливный газ. Продолжительность рабочего цикла установки 345 сут./год. Срок окупаемости установки составляет 1,38 года.

В процессе цикла выход ароматических углеводородов при использовании в качестве сырья бутана составляет 67,5% масс., на сырьё и выход водорода 5,5 % масс., а при использовании в качестве сырья пропана – 03,6%. и 6,0 % масс., соответственно.

При использовании смеси указанных углеводородов выходы ароматических углеводородов и водорода линейно изменяются в зависимости от относительной доли каждого компонента в смеси. Возможно, использование в смеси с пропаном или бутаном фракции C<sub>5</sub>,

причём выход ароматических углеводородов из этой фракции несколько выше, чем из смеси бутанов.

Таблица 3.3

Состав ароматических продуктов процесса циклар, % масс

Продукты	Сырьё	
	Пропан	Бутан
Бензол	30,9	26,8
Толуол	41,4	42,8
Ароматические C8	17,3	19,8
Ароматические C9 и выше	10,4	10,6

Состав получаемых ароматических продуктов (табл.3.3) мало меняется в зависимости от типа сырья, что обеспечивает высокую гибкость процесса по сырью. Содержание неароматических соединений обычно меньше 0,1 % масс., благодаря чему исключается необходимость применения экстракции растворителями для удовлетворения наиболее жестких требований к качеству продукции. Бензол с минимальной температурой замерзания 5,4°C может быть получен только фракционированием. Содержание этилбензола в ксилольной фракции составляет 7,5 % масс, что обеспечивает более высокий выход ксилолов.

Из отечественных разработок по созданию процесса ароматизации лёгких алканов можно выделить процесс алифар, предложенный НПО «Леннефтехим».

Процесс алифар, в котором протекает ароматизация углеводородных газов на цеолитсодержащих катализаторах, позволит рационально использовать фракции C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> алканов с получением товарных углеводородов.

Процесс характеризуется следующими параметрами:

температура, К	770 – 820.
объёмная скорость по сжиженному газу, ч <sup>-1</sup>	0,5 – 2,0
давление, МПа	0,3 – 0,5
конверсия, %	93 – 97
выход ароматических углеводородов, % масс.	55 – 60
межрегенерационный цикл катализатора, ч	120
срок службы катализатора, год	1

Процесс практически не имеет вредных выбросов и стоков и осуществляется по безотходной технологии. Качество ароматических углеводородов соответствует высшей категории.

### 3.3. Разработка кинетической модели ароматизации $C_3$ - $C_4$ алканов на высококремнистых цеолитных катализаторах

Процесс ароматизации лёгких алканов  $C_3$ - $C_4$  на Ga-содержащих цеолитных катализаторах ZSM-5 является новым высокоселективным способом получения ароматических углеводородов и переработки отходящих углеводородных газов нефтехимических процессов. Изучаемый процесс характеризуется сложными кинетическими закономерностями, поскольку в нём несколько десятков веществ, принадлежащих к различным гомологическим рядам, одновременно участвуют в нескольких типах химических реакций на поверхности полифункционального катализатора.

В целях исследования кинетики нового процесса и определения оптимальных условий его проведения необходимо установить влияние различных технологических параметров (температуры, давления, объемной скорости, состава сырья) на его кинетические закономерности.

Кинетические исследования процесса ароматизации легких алканов (пропана, бутана и их смеси) осуществляли в изотермическом режиме на проточной установке. Катализатор для данного процесса получен во ВНИИнефтехим на основе высококремнистого цеолита типа ZSM-5 с модулем 60 и промотирован галлием.

В результате проведения экспериментальных кинетических исследований в диапазоне варьирования параметров: температуры 753 - 833 К, давления 0,33 - 0,37 МПа, объемной скорости подачи сырья 200-12000 ч<sup>-1</sup>, различном составе пропан-бутановой фракции получены данные о составе продуктов реакции ароматизации и о влиянии различных технологических условий на их образование.

Анализ состава продуктов процесса проводился хроматографическим методом и показал, что в реакционной смеси содержатся: водород, олефины  $C_2$  -  $C_5$ , алканы  $C_1$  -  $C_5$  нормального и разветвленного строения, моно- и бициклические ароматические углеводороды  $C_6$ - $C_{11}$ , всего свыше тридцати соединений.

По полученным экспериментальным данным проведен анализ кинетических закономерностей превращения углеводородов в процессе ароматизации алканов  $C_3$ - $C_4$  на Ga-содержащем цеолитном катализаторе при различных условиях его протекания.

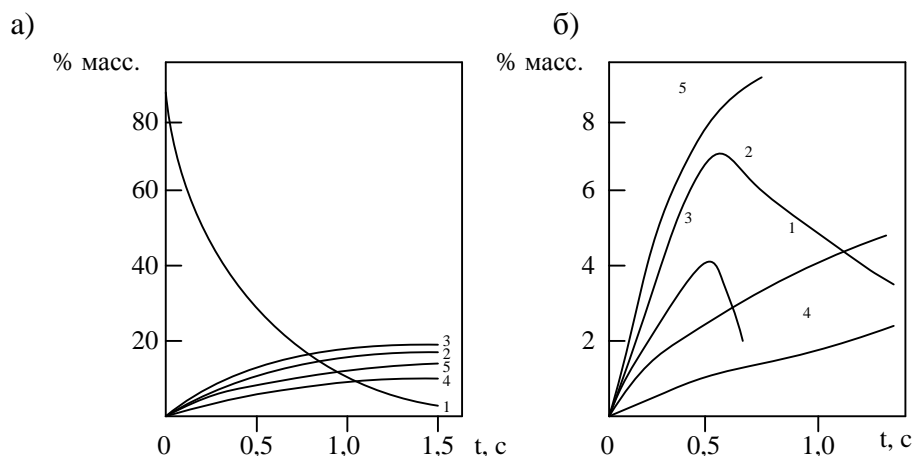


Рис.3.8. Зависимость превращения компонентов ароматизации бутана от времени контакта.  $T=833\text{ K}$  и  $P=0.1\text{ МПа}$ :

а) 1– $C_4H_{10}$ ; 2– $C_6H_6$ ; 3– $C_7H_8$ ; 4– $C_8H_{10}-C_9H_{12}$ . 5– $CH_4$ ; б) 1 –  $H_2$ ; 2– $C_3H_6$ ; 3– $C_4H_8$ ; 4– $C_{10}H_8+C_{11}H_{10}$ ; 5– $C_3H_8$

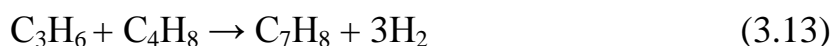
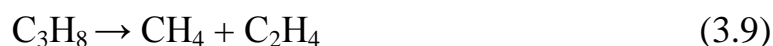
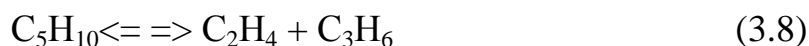
На рис.3.8 показаны экспериментально полученные кинетические зависимости конверсии сырья, образования олефинов, метана, водорода и ароматических углеводородов.

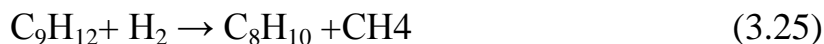
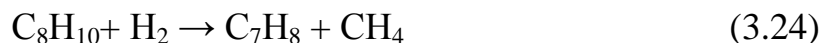
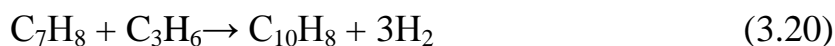
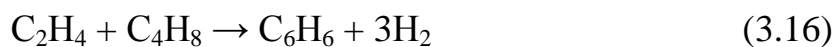
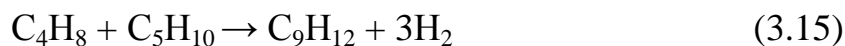
Целевыми продуктами процесса являются бензол, толуол и ксилолы. Кривые зависимости концентраций компонентов  $C_6-C_7$  от времени контакта имеют возрастающий характер, а у углеводородов  $C_8-C_9$  при увеличении времени контакта до 5 секунд проходят через экстремум, что указывает на участие данных веществ во вторичных превращениях: по-видимому, они могут переходить в бициклические углеводороды и крекироваться. Содержание нафталиновых углеводородов  $C_{10}-C_{11}$  незначительно, они являются конечными продуктами, так как в течение процесса происходит их накопление (рис. 3.8 б). Небольшие концентрации олефинов  $C_2-C_5$  (на рис.3.8 б, например, для олефинов  $C_3$  и  $C_4$ ), а также то, что их кинетические зависимости имеют максимум, указывают на то, что они являются промежуточными продуктами. Очевидно, можно предположить, что образование ароматических углеводородов протекает через стадию образования олефинов.

Наличие в продуктах водорода и увеличение его выхода с углублением конверсии сырья свидетельствуют о протекании реакций дегидрирования алканов и дегидроциклизации. В реакционной смеси в довольно значительном количестве содержится метан, который, по-видимому, образуется в первичной реакции крекинга исходного алкана. Незначительные концентрации (<2%) разветвленных алканов  $C_4-C_5$  подтверждают тот факт, что реакция изомеризации является побочной и не вносит существенного вклада в процесс.

Реагирующие вещества рассматривались как индивидуальные углеводороды, за исключением ароматических соединений с числом атомов углерода в молекуле больше семи, которые имеют несколько изомеров. Учитывая тот факт, что на цеолитном катализаторе типа ZSM-5 происходит селективное образование  $\alpha$ -олефинов, алканов нормального строения, монометилзамещенных углеводородов и паразамещенных ароматических соединений, а остальные изомеры содержатся в очень незначительном количестве, было проведено «укрупнение» по таким компонентам, как олефины  $C_4$  и ароматические углеводороды  $C_8$ ,  $C_9$ ,  $C_{11}$ . Такое частичное агрегирование не вносит принципиальных погрешностей, но позволяет значительно сократить количество компонентов и реакций при построении математической модели.

На основании анализа экспериментальных кинетических зависимостей в процессе ароматизации легких алканов на галлийсодержащих цеолитных катализаторах, а также имеющихся сведений о превращении углеводородов на пентасилах, была предложена совокупность химических реакций, протекающих в изучаемом процессе, которая отражает основные превращения реагирующих веществ:





На основании предложенной совокупности реакций разработана кинетическая модель ароматизации легких алканов представленная системой дифференциальных уравнений (3.27-3.44).

$$\frac{dC(C_3H_8)}{dt} = -W(2) - W(9) \quad (3.27)$$

$$\frac{dC(C_2H_4)}{dt} = W(1) + 2W(7) + W(8) + W(9) + W(11) - W(16) - W(17) - W(23) + W(26) \quad (3.28)$$

$$\frac{dC(C_3H_6)}{dt} = W(2) + W(8) + W(10) - 2W(12) - W(13) - W(18) - W(20) - W(22) - 2W(26) \quad (3.29)$$

$$\frac{dC(C_4H_8)}{dt} = W(3) + W(7) - W(13) - 2W(14) - W(15) - W(16) - W(19) - W(21) + W(26) \quad (3.30)$$

$$\frac{dC(C_5H_{10})}{dt} = W(4) - W(8) - W(15) - W(17) - W(18) \quad (3.31)$$

$$\frac{dC(CH_4)}{dt} = W(9) + W(10) + W(24) + W(25) \quad (3.32)$$

$$\frac{dC(C_2H_6)}{dt} = -W(1) + W(11) \quad (3.33)$$

$$\frac{dC(C_4H_{10})}{dt} = -W(3) - W(5) - W(10) - W(11) \quad (3.34)$$

$$\frac{dC(C_5H_{12})}{dt} = -W(4) - W(6) \quad (3.35)$$

$$\frac{dC(C_6H_6)}{dt} = W(12) + W(16) - W(19) \quad (3.36)$$

$$\frac{dC(C_7H_8)}{dt} = W(13) + W(17) - W(20) - W(20) - W(21) + W(24) \quad (3.37)$$

$$\frac{dC(C_8H_{10})}{dt} = W(14) + W(18) - W(22) - W(24) + W(25) \quad (3.38)$$

$$\frac{dC(C_9H_{12})}{dt} = W(15) - W(23) - W(25) \quad (3.39)$$

$$\frac{dC(C_{10}H_8)}{dt} = W(19) + W(20) \quad (3.40)$$

$$\frac{dC(C_{11}H_{10})}{dt} = W(22) + W(23) \quad (3.41)$$

$$\frac{dC(i - C_4H_{10})}{dt} = W(5) \quad (3.42)$$

$$\frac{dC(i - C_5H_{12})}{dt} = W(6) \quad (3.43)$$

$$\frac{dC(H_2)}{dt} = W(2) + W(1) + W(3) + W(4) + 3 * \sum W(I) - W(24) - W(25) \quad (3.44)$$

при  $t=0$ ,  $C_{C_3H_8}(0) = C_{C_3H_8}^0$ ,  $C_{C_4H_{10}}(0) = C_{C_4H_{10}}^0$

где  $W(I)$  – скорости химических реакций, записанные по закону действующих масс, моль/л\*с;

$I$  – номер реакции;

$C$  – концентрация, моль/л;

$t$  – время контакта, с.



Таблица 3.4

Относительные константы скоростей реакций в математическом описании процесса ароматизации пропан-бутанового сырья при  $T=833\text{ K}$

Реакции	Относит. константа прямой стадии	Относит. константа. обратной стадии
$C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$	0,70	0,50
$C_3H_8 \rightleftharpoons C_3H_6 + H_2$	1,00	1,19
$C_4H_{10} \rightleftharpoons C_4H_8 + H_2$	1,45	1,03
$C_5H_{12} \rightleftharpoons C_5H_{10} + H_2$	1,44	0,07
$C_4H_{10} \rightleftharpoons 1 - C_4H_{10}$	3,06	8,07
$C_5H_{12} \rightleftharpoons 1 - C_5H_{12}$	0,64	2,40
$C_4H_8 \rightleftharpoons 2C_2H_4$	0,34	9,02
$C_5H_{10} \rightleftharpoons C_2H_4 + C_3H_6$	0,60	2,28
$C_3H_8 \rightarrow CH_4 + C_2H_4$	0,33	-
$C_4H_{10} \rightarrow CH_4 + C_3H_6$	1,04	-
$C_4H_{10} \rightarrow C_2H_6 + C_2H_4$	0,72	-
$2C_3H_6 \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$	0,98	-
$C_3H_6 + C_4H_8 \rightarrow C_7H_8 + 3H_2$	7,38	-
$2C_4H_8 \rightarrow C_8H_{10} + 3H_2$	2,58	-
$C_4H_8 + C_5H_{10} \rightarrow C_9H_{12} + 3H_2$	3,51	-
$C_2H_4 + C_4H_8 \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$	9,37	-
$C_2H_4 + C_5H_{10} \rightarrow C_7H_8 + 3H_2$	7,73	-
$C_3H_6 + C_5H_{10} \rightarrow C_8H_{10} + 3H_2$	7,79	-
$C_6H_6 + C_4H_8 \rightarrow C_{10}H_8 + 3H_2$	0,14	-
$C_7H_8 + C_3H_6 \rightarrow C_{10}H_8 + 3H_2$	0,03	-
$C_7H_8 + C_4H_8 \rightarrow C_{11}H_{10} + 3H_2$	0,18	-
$C_8H_{10} + C_3H_6 \rightarrow C_{11}H_{10} + 3H_2$	2,02	-
$C_9H_{12} + C_2H_4 \rightarrow C_{11}H_{10} + 3H_2$	0,06	-
$C_8H_{10} + H_2 \rightarrow C_7H_8 + CH_4$	0,003	-
$C_9H_{12} + H_2 \rightarrow C_8H_{10} + CH_4$	0,003	-
$2C_3H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + C_4H_8$	4,69	9,14

Константы скоростей и энергии активации химических реакций оценены с использованием принципов упорядочивания кинетических свойств реакционной системы, а также в результате решения обратной кинетической задачи.

В табл. 3.4 представлены значения относительных кинетических констант в модели процесса ароматизации.

Таблица 3.5

Зависимость состава продуктов (% масс.) ароматизации пропана от времени контакта ( $P=0,37$  МПа,  $T=833$ К)

Продукты		Время контакта, с					
		0,36		1,82		2,73	
		эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.
CH <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		3,50	3,84	11,81	9,71	11,24	12,11
2C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		2,58	2,70	2,04	1,70	1,47	1,28
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>		0,11	0,49	0,10	0,24	0,15	0,15
CH <sub>4</sub>		2,21	3,83	16,30	15,97	21,07	20,51
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		81,20	82,41	33,14	34,72	20,14	20,66
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		0,91	0,02	0,71	0,24	0,67	0,25
а р е н ы	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	3,15	2,50	9,32	11,36	13,51	13,45
	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	3,30	2,84	13,82	15,33	17,94	17,51
	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	1,20	0,53	6,19	5,34	6,86	6,85
	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	0,13	0,05	0,62	0,56	0,57	0,65
	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	0,16	0,02	1,02	1,12	1,52	1,94
	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	0,16	0,01	1,14	0,75	1,04	1,31
H <sub>2</sub>		1,48	0,69	3,73	2,84	3,74	3,24

Сравнение экспериментальных и расчетных значений концентраций компонентов (табл. 3.5) в процессе превращения пропана свидетельствует о том, что предложенная модель адекватно описывает кинетические закономерности.

На кинетической модели проведены исследования по влиянию температуры, давления, объемной скорости, состава пропан-бутанового сырья на конверсию и образование углеводородов и водорода в процессе ароматизации.

Установлено, что для того чтобы получить выход фракции БТК (бензола, толуола и ксилола) порядка 35-40% масс. и выше, необходимо проводить процесс в интервале температур 793-833К (рис.3.9). При снижении температуры резко снижается конверсия сырья (рис.3.10) и образование целевых продуктов.

При более высоких температурах возрастает доля легких алканов C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, бициклических ароматических углеводородов и снижает селективность процесса.

Исследования показали, что в заданном интервале давлений невыгодно использовать области низких и высоких давлений, так как при пониженном давлении для достижения высокой конверсии и выхода БТК необходимо снижать расход газообразного сырья, а в

области высоких давлений равновесие реакций смещается в сторону нежелательного образования легких алканов  $C_1-C_2$  и нафталиновых углеводородов.

Снижение объемной скорости способствует увеличению степени превращения сырья (рис. 3.10), образованию ароматических углеводородов, водорода, и уменьшению концентрации олефинов. Например, для того чтобы получить выход БТК больше 40% масс., следует использовать объем скорость подачи сырья в интервале  $200-800\text{ч}^{-1}$  при  $T=833\text{K}$  и  $P=0,1\text{МПа}$ .

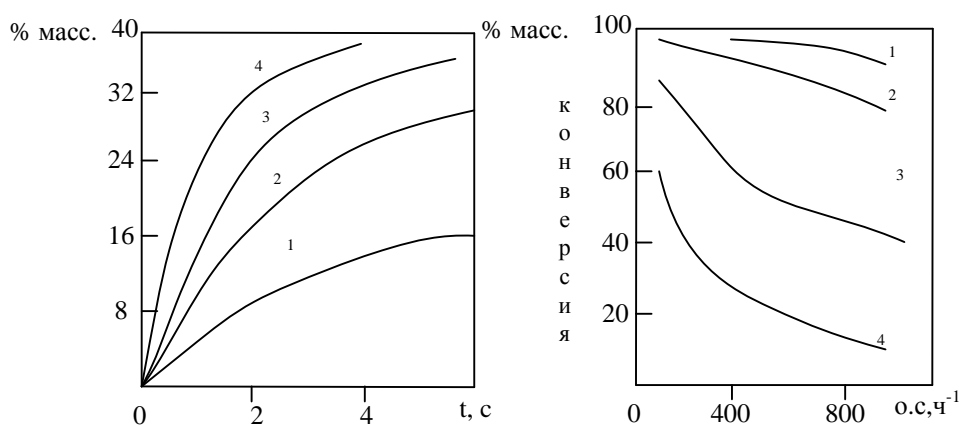


Рис.3.9. Зависимость образования бензол-толуол-ксилольной фракции от времени контакта.  $P=0,37\text{МПа}$ ;  $T, \text{K}$ ; 1–753, 2–813, 3–823, 4–833

Рис.3.10. Зависимость изменения конверсии сырья в ароматизации бутана (1,2) и пропана (3,4) от объемной скорости (о.с.).  $P=0,1\text{МПа}$ ;  $T: 2, 4-753\text{K}$ ; 1,3–793K

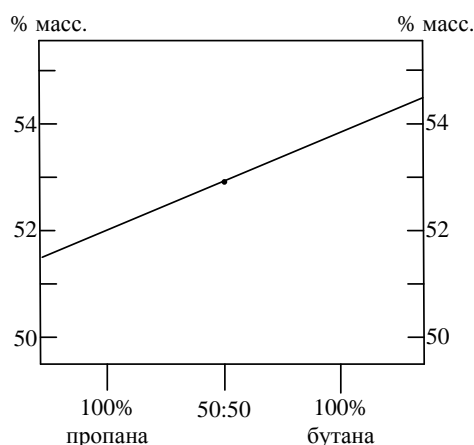


Рис.3.11. Влияние состава сырья на выход БТК-фракции:  
 $T=833\text{K}$ ,  $P=0,1\text{МПа}$

Анализируя влияние состава смеси алканов  $C_3-C_4$ , можно отметить, что использование бутана и смеси, обогащенной бутаном, в качестве сырья процесса ароматизации предпочтительнее, чем чистого пропана,

так как при этом расширяется диапазон варьирования значений технологических параметров и достигаются более высокие выходы целевых ароматических продуктов, образование которых растёт пропорционально увеличению бутана в сырье (рис.3.11).

Наблюдаемые различия в превращении пропана и бутана, по-видимому, обусловлены тем, что алкан с более длинной углеводородной цепочкой легче активируется в данном процессе и скорость его превращения в первичных реакциях дегидрирования и крекинга выше по сравнению с алканом, имеющим меньшее число атомов углерода в молекуле, о чем свидетельствуют более глубокие степени превращения бутана относительно пропана.

Во всем интервале температур 753 – 333К при давлении 0.1МПа и объемной скорости 200 ч<sup>-1</sup> конверсия бутана достигает 99 % масс., а конверсия пропана при 753К имеет величину только 40 % масс, и при 333 К – 93 % масс.

Таким образом, кинетическая модель процесса ароматизации легких алканов на галлийсодержащих цеолитных катализаторах отражает физико-химические особенности процесса, позволяет исследовать кинетические закономерности превращения компонентов реакционной смеси и установить влияние технологических параметров [9].

#### **3.4. Математическая модель реактора процесса циклизации легких алканов**

Математическая модель химического реактора, которая необходима при проектировании промышленных установок и создании АСУТП, включает в себя кинетическую и гидродинамическую составляющие, а также описание процессов теплопереноса [40-41].

Поскольку основные реакции процесса циклизации легких алканов являются эндотермическими (табл.3.6), а вклад экзотермических реакций незначителен, то процесс в целом можно считать эндотермическим.

В случае протекания эндотермических реакций в аппаратах идеального вытеснения достигается более высокая степень превращения сырья, чем в аппаратах идеального вытеснения.

Процесс ароматизации является многокомпонентным и представляет собой сложную совокупность, последовательно-параллельных реакций, причем образующиеся целевые продукты – ароматические углеводороды C<sub>6</sub>–C<sub>8</sub>, могут претерпевать вторичные

превращения, в результате чего может произойти снижение селективности процесса.

Для сложных реакций в реакторе идеального вытеснения достигается больший выход промежуточного продукта, чем в реакторе идеального смешения.

Для достижения заданной степени превращения реагентов в ходе химической реакции необходим соответствующий объём реакционной зоны. В процессе ароматизации легких алканов глубина превращения исходного сырья должна быть достаточно высокой. Известно, что с увеличением степени превращения для реактора идеального смешения требуемый объём всегда будет больше, чем для реактора идеального вытеснения.

Процесс ароматизации характеризуется большой единичкой мощностью агрегатов. В этой связи реакторы с адиабатическими слоями катализатора оказываются более перспективными в сравнении с трубчатыми реакторами, мощность которых ограничена возможностью изготовления таких аппаратов, быстрым уменьшением надежности с увеличением числа трубок.

Изотермические реакторы сравнительно редко используются в крупномасштабных производствах: высокая стоимость оборудования и теплообмена делает процесс неэкономичным. Поэтому промышленные реакторы чаще проектируются как адиабатические. Конструктивно реактор, а точнее контактное отделение, состоит из нескольких объединенных или необъединенных в единое целое аппаратов.

Процесс ароматизации легких алканов может быть также реализован в газовой фазе в аппарате секционного типа с движущимся слоем катализатора.

К описанию движущегося слоя полностью применима схема двухфазного потока. Гидродинамический режим обеих фаз близок к идеальному вытеснению. Если процесс протекает в кинетической области, то уравнение материального баланса подобно уравнению баланса однофазного потока с фиктивной линейной скоростью.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод о том, что реактор процесса ароматизации можно описать моделью адиабатического реактора, работающего в режиме идеального вытеснения, и принять следующие допущения:

- поток газообразных реагентов, продуктов и катализатора рассматривается как однородная среда;
- движение потока реакционной смеси и катализатора осуществляется в режиме идеального вытеснения;
- активность катализатора остается постоянной;

–отсутствуют диффузионные осложнения.

Модель реактора идеального вытеснения выглядит следующим образом:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial l} + W, \quad (3.45)$$

где  $l$  – длина реактора;

$U$  – линейная скорость потока;

$W$  – скорость протекающих химических реакций.

В стационарном режиме работы установки уравнение (3.45) преобразуется к виду:

$$\frac{dC}{d\tau} = W, \quad (3.46)$$

где  $\tau$  – время контакта, с.

В адиабатическом режиме изменение температуры можно описать выражением:

$$\frac{dT}{d\tau} = -\frac{Q}{C_{p^*}} * \frac{RT}{p}, \quad (3.47)$$

где  $T$  – температура, К;

$Q$  – суммарный тепловой эффект химических реакций процесса, кДж/моль;

$C_{p^*}$  – теплоемкость смеси, кДж/моль·К;

$p$  – давление в реакторе, МПа;

$R$  – газовая постоянная, МПа·л/моль·К.

Тепловой эффект  $Q$  процесса определяется по уравнению:

$$Q = \sum_{i=1}^n (\Delta H_i * W_i), \quad (3.48)$$

где  $H_i$  – тепловые эффекты  $i$ -ых реакций, кДж/моль;

$W_i$  – скорости  $i$ -ых реакций, моль/л\*с.

Теплоемкость смеси  $C_{p^*}$  рассчитывается для газообразных веществ по формуле

$$C_{p^*} = \sum_{i=1}^n \left[ (a_i + b_i * T + c_i * T^2) * m_i \right], \quad (3.49)$$

где  $m_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента,

$T$  – текущая температура в реакторе, К.

Значение коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $c$  представлены в табл. 3.6.

Время контакта  $\tau$  можно определить через расход сырья  $G$  и объем катализатора  $V_{\text{кат}}$ , загруженного в реактор:

$$\tau = \frac{V_{\text{кат}}}{G}, \quad (3.50)$$

Подставив (3.50) в уравнение (3.46) и (3.47), получим:

$$G * \frac{dC}{dV} = W, \quad (3.51)$$

$$G \cdot \frac{dT}{dV} = \pm \frac{Q}{C_p} * \frac{RT}{p}, \quad (3.52)$$

Модель процесса ароматизации легких алканов включает систему уравнений материального баланса (3.27)–(3.44) и уравнение теплового баланса:

$$G \frac{dT}{dV} = \sum_{i=1}^n \frac{(\pm \Delta H * W(i))}{C_p} * \frac{RT}{p}. \quad (3.53)$$

Таблица 3.6

Коэффициенты  $a$ ,  $b$ ,  $c$  для расчета теплоёмкостей компонентов по уравнению  $C_p = a_i + b_i * T + c_i * T^2$  (Дж/ммол\* К)

Компонент	$a_i$	$b_i$	$c_i$
метан	17,17074	0,06312420	-0,00000719
этан	6,76658	0,16917630	-0,00005338
пропан	1,60300	0,27083360	-0,00009785
н-бутан	5,18646	0,34712140	-0,00012615
н-пентан	6,32562	0,42937300	-0,00015817
этилен	7,30527	0,13544890	-0,00004966
пропилен	7,74024	0,21034090	-0,00007428
бутен-1	5,59169	0,30287770	-0,00011336
пентен-1	5,03392	0,37916360	-0,00014149
бензол	-22,42494	0,40196840	-0,00017113
толуол	-22,73662	0,48470800	-0,00019855
м-ксилол	-12,17399	0,53264400	-0,00021130
о-ксилсл	-0,78583	0, 50982600	-0,00019922
п-ксилол	-11,42132	0,52572200	-0,00020582
1,3,5-триметилбензол	-5,42151	0,58922100	-0,00022488
п-этилтолуол	-9,11255	0,61234000	-0,00024257
нафталин	-28,2С040	0,62236400	-0,00026844
1-метилнафтален	-21,89655	0,70145400	-0,0003С050
2-метилнафталин	-17,63866	0,68406900	-0,00028863
изобутан	1,04411	0,36275250	-0,00013715
2-метилбутан	1,48936	0,44325900	-0,00016503
этилбензол	-17,03142	0,55866900	-0,00023061
водород	28,62061	0,00060388	0,00000088

Энтальпии реакций  $N_i$  рассчитаны по закону Гесса и представлены в табл.3.7.

Таблица 3.7  
Значения тепловых эффектов реакций процесса ароматизации

Реакции	$\Delta H$ , кДж/моль
$C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$	143,5
$C_3H_8 \rightleftharpoons C_3H_6 + H_2$	129,1
$C_4H_{10} \rightleftharpoons C_4H_8 + H_2$	130,8
$C_5H_{12} \rightleftharpoons C_5H_{10} + H_2$	127,9
$C_4H_{10} \rightleftharpoons 1 - C_4H_{10}$	-7,9
$C_5H_{12} \rightleftharpoons 1 - C_5H_{12}$	-10,2
$C_4H_8 \rightleftharpoons 2C_2H_4$	-103,2
$C_5H_{10} \rightleftharpoons C_2H_4 + C_3H_6$	90,4
$C_3H_8 \rightarrow CH_4 + C_2H_4$	79,7
$C_4H_{10} \rightarrow CH_4 + C_3H_6$	68,4
$C_4H_{10} \rightarrow C_2H_6 + C_2H_4$	90,5
$2C_3H_6 \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$	58,4
$C_3H_6 + C_4H_8 \rightarrow C_7H_8 + 3H_2$	46,1
$2C_4H_8 \rightarrow C_8H_{10} + 3H_2$	46,3
$C_4H_8 + C_5H_{10} \rightarrow C_9H_{12} + 3H_2$	34,5
$C_2H_4 + C_4H_8 \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$	45,8
$C_2H_4 + C_5H_{10} \rightarrow C_7H_8 + 3H_2$	33,3
$C_3H_6 + C_5H_{10} \rightarrow C_8H_{10} + 3H_2$	46,4
$C_6H_6 + C_4H_8 \rightarrow C_{10}H_8 + 3H_2$	86,7
$C_7H_8 + C_3H_6 \rightarrow C_{10}H_8 + 3H_2$	98,9
$C_7H_8 + C_4H_8 \rightarrow C_{11}H_{10} + 3H_2$	85,6
$C_8H_{10} + C_3H_6 \rightarrow C_{11}H_{10} + 3H_2$	85,4
$C_9H_{12} + C_2H_4 \rightarrow C_{11}H_{10} + 3H_2$	84,4
$C_8H_{10} + H_2 \rightarrow C_7H_8 + CH_4$	-62,7
$C_9H_{12} + H_2 \rightarrow C_8H_{10} + CH_4$	-50,5
$2C_3H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + C_4H_8$	12,9

Математическая модель реактора процесса ароматизации пропан-бутановой фракции позволяет провести исследования по регулированию теплового режима процесса, определить оптимальное количество реакторов в каскаде, рассчитать объём катализатора в каждом реакторе, сохраняя при этом заданную производительность аппарата по сырью, а также найти оптимальные режимы работы



установки процесса для получения рентабельного выхода целевых продуктов [31].

На математической модели процесса циклизации проведены исследования влияния температуры, давления и состава сырья на выход продуктов ароматизации (фракция БТК) и степень превращения сырья (3.3-3.9).

Исследования проводились при следующих параметрах модели реакторного блока:

- Количество реакторов – 5;
- Производительность установки – 50 тыс. т/год;
- Общий объем катализатора – 21 м<sup>3</sup>;
- Объемная скорость сырья – 0,5 ч<sup>-1</sup>;
- Раскладка катализатора по реакторам в соотношении 2:4:5:5:5.

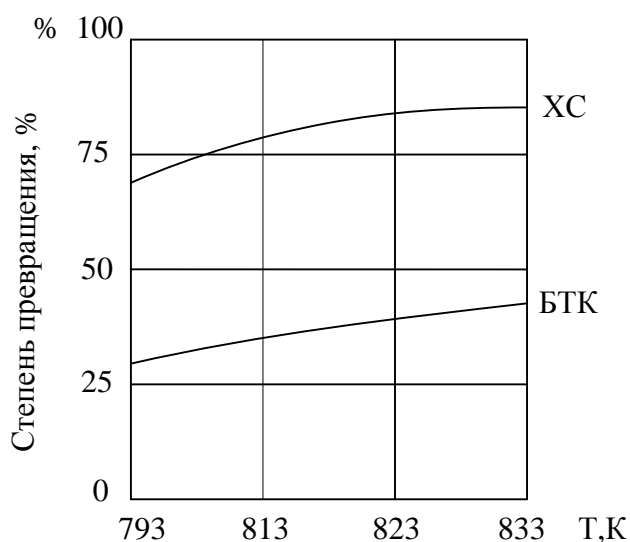


Рис.3.12. Зависимость степени превращения сырья и содержания фракции БТК на выходе из реакторного блока от температуры

Результаты расчетов позволяют сделать вывод, что рост температуры на входе в реакторы приводит к увеличению степени превращения сырья и к возрастанию концентрации ароматических углеводородов (рис.3.12).

При исследовании влияния состава сырья показано (рис.3.13), что концентрация фракции БТК и степень превращения возрастают с увеличением в сырьевой смеси доли бутана.

Результаты исследований по влиянию давления на выходные параметры процесса циклизации приведены в табл. 3.9.

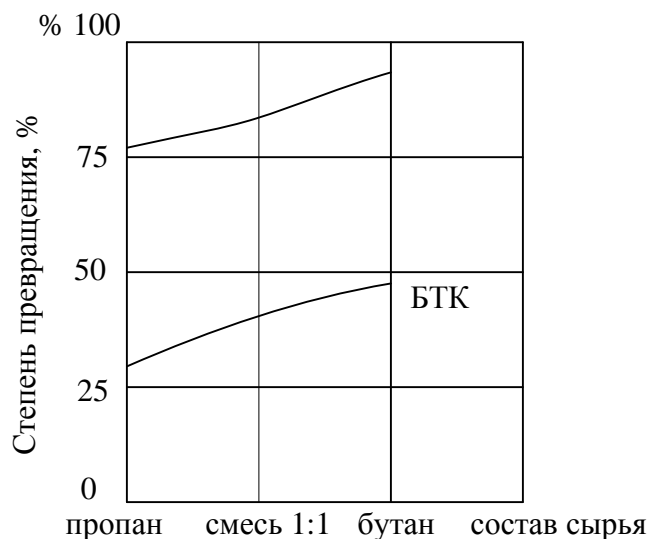


Рис.3.13. Зависимость степени превращения сырья и содержания фракции БТК на выходе из реакторного блока от состава сырья

Таблица 3.8

Технологические параметры процесса циклизации легких алканов при различных давлениях на входе в реакторы,  $T = 823 \text{ K}$ , сырье – пропан:бутан (1:1)

Вариант	1		2	
	Р, МПа	Т, К	Р, МПа	Т, К
1	0,37	115	0,50	114
2	0,33	77	0,46	70
3	0,29	58	0,42	52
4	0,25	46	0,38	41
5	0,21	37	0,34	31
БТК, % масс.	37,6		37,0	
Селективность, %	53,3		52,3	
Конверсия, %	80,0		83,8	

Как следует из табл. 3.8, повышение давления приводит к уменьшению перепада температур, незначительному росту конверсии сырья и практически не влияет на селективность процесса и выход целевого продукта.

## 4. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА

### 4.1. Технологические основы синтеза Фишера – Тропша

Синтез углеводородов из оксида углерода и водорода (синтез Фишера–Тропша) – каталитический процесс, направленный на получение органических продуктов из нефтяного сырья (синтез-газ: CO и H<sub>2</sub>).

На рис.4.1 приведена схема основных направлений переработки углеводородов синтеза из CO и H<sub>2</sub> в товарные химические продукты.

Результаты научных исследований и промышленных испытаний синтезов на основе CO показали, что гидрирование CO может протекать на различных типах катализаторов, так, например, на железных, кобальтовых, никелевых и т.д.

В промышленности в качестве катализаторов для данного процесса применяются, в основном, железные, как наиболее стабильные в работе. На железных контактах в зависимости от технологических условий можно получить широкий спектр органических соединений.

Так как в синтезе из CO и H<sub>2</sub> важное значение имеют используемые катализаторы, то ведутся постоянные исследования в области разработки новых высокоактивных и стабильных контактов. В настоящее время созданы новые железные катализаторы на основе ультрадисперсных порошков (УДП) с использованием плазмохимической технологии, бифункциональные катализаторы и др.

Первые промышленные установки для ФТ – синтеза при атмосферном давлении были оборудованы пластинчатыми реакторами [42]. Пластинчатый реактор имел высоту 2,5м, ширину 1,5м и длину 5м, вмещающая 10м<sup>3</sup> катализатора. Срок службы катализатора составлял 3-6 месяцев.

При переходе на более высокое давление (0,7-1,2 МПа) были применены реакторы типа «труба в трубе». В реакторах, построенных по этому принципу, синтез при среднем давлении проводили как на кобальтовом, так и на железном катализаторе. Синтез можно было уже вести без остановок для регенерации катализатора.

В 1955 г. в Сасолбурге в ЮАР начала работать промышленная установка для синтеза ФТ в газовой фазе на стационарном катализаторе, которая до сих пор является самой большой в мире.

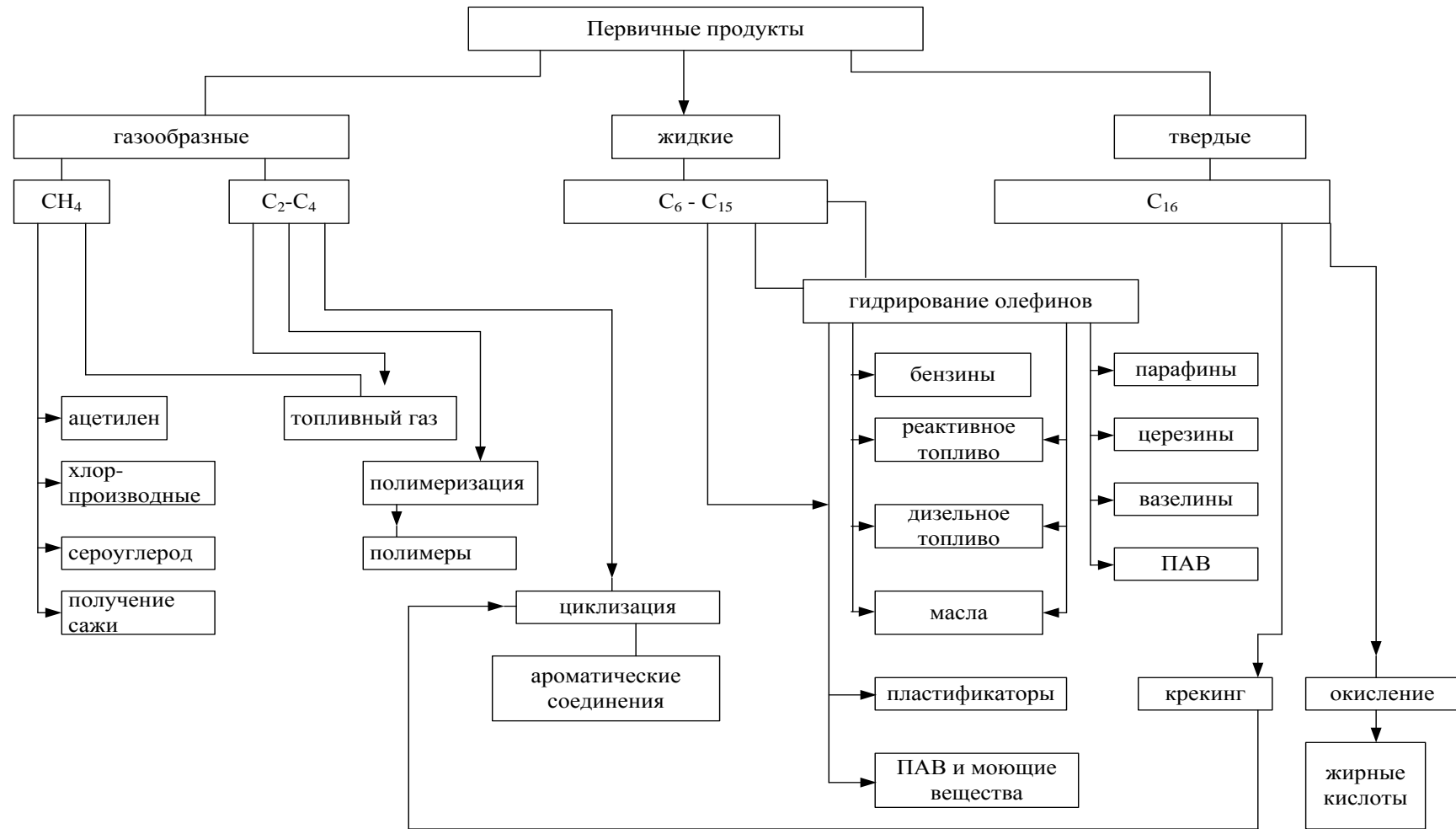
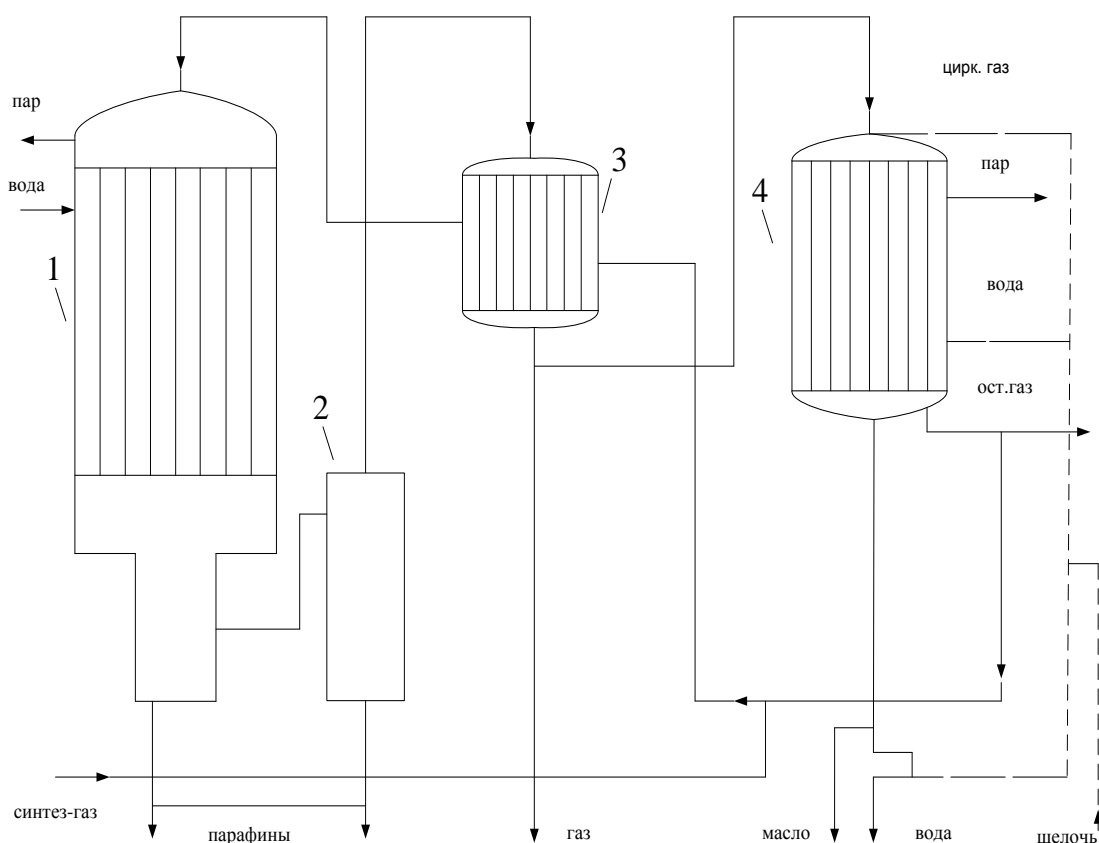


Рис.4.1. Переработка углеводородов процесса гидрирования СО в химические продукты

Пять реакторов с загрузкой катализатора  $40\text{ м}^3$  вырабатывают по 250т в сутки первичного продукта (углеводороды  $\text{C}_2$  и выше).

Соотношение в синтез-газе  $\text{H}_2$  к  $\text{CO}$  составляет 2,5:1. Срок службы железного катализатора 9-12 месяцев. Причиной дезактивации катализатора является отложение в его порах полимерных соединений.

Схема высокопроизводительного синтеза Фишера-Тропша на железном катализаторе представлена на рис.4.2.



*Рис. 4.2. Технологическая схема синтеза Фишера-Тропша на железном катализаторе:*

*1-реактор; 2-мультициклон; 3-теплообменник; 4-конденсатор*

Синтез Фишера-Тропша может быть реализован в газовой фазе с неподвижным и псевдосжиженным слоем, в жидкой фазе со стационарным и суспендированным катализатором. Для промышленного и полупромышленного осуществления синтеза применяют реакторы с неподвижным слоем катализатора. Воспроизводимость и гибкость синтеза со стационарным слоем катализатора в газовой фазе позволяет широко изменять состав

получаемых продуктов, а также создавать крупные производственные агрегаты.

При технологической реализации экзотермического процесса с неподвижным слоем катализатора возможна два варианта его оформления: 1) трубчатый реактор с внутренним теплообменом; 2) полочный реактор с адиабатическими слоями и промежуточным теплообменом.

Реакция синтеза углеводородов из CO и H<sub>2</sub> сильно экзотермична: на 1 кг образующихся жидких продуктов выделяется примерно  $16,8 \cdot 10^3$  кДж тепла. При проведении процесса в адиабатических условиях выделение такого количества тепла приведет к повышению температуры; до 1500<sup>0</sup>С, в то время как интервал работы железного катализатора в синтезе 220-280<sup>0</sup>С. Поэтому применение полочного реактора для синтеза CO к H<sub>2</sub> нецелесообразно [43].

Наиболее эффективно отвод образующегося тепла может быть осуществлен в трубчатых реакторах. Несмотря на сравнительную сложность конструкции, они наиболее приспособлены для проведения таких сильно экзотермических реакций, как синтез из CO и H<sub>2</sub>, и позволяют достаточно надёжно управлять процессом.

Исследования в области технологии процесса Фишера-Тропша позволяют рекомендовать для синтеза в газовой фазе на Fe-катализаторе следующие интервалы варьирования рабочих параметров : давление 1-5 МПа; температура 220-270<sup>0</sup>С; объемная скорость 100-1000 ч<sup>-1</sup>.

## **4.2. Физико-химические особенности образования**

### **углеводородов в реакциях гидрирования оксида углерода**

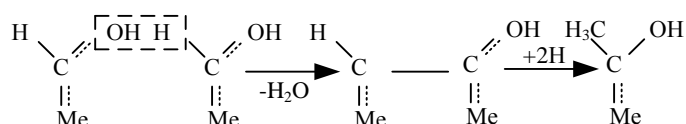
#### **4.2.1. Механизмы роста углеводородной цепи на поверхности железных катализаторов**

Начало развитию каталитических синтезов на основе оксида углерода положили работы П.Сабатье и Ж.Сандерана, осуществивших в 1902г. гидрирование оксида углерода в метан. Систематические исследования процесса Фишером и Тропшем привели к открытию прямого синтеза углеводородов из оксида углерода и водорода на железном катализаторе, который стал промышленным способом получения искусственного жидкого топлива [44]. Развитие синтезов на основе оксида углерода продолжалось с некоторым спадом вплоть до

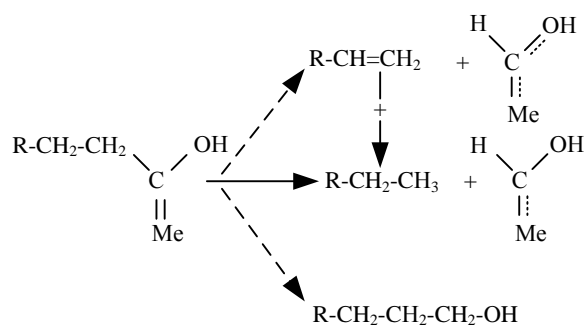
60-х годов. В настоящее время получение синтетического топлива и химических полупродуктов гидрированием оксида углерода вновь становится актуальным [42,45].

Развитие представлений о механизме синтеза происходило параллельно с его промышленным освоением. Начало положили работы Фишера и Тропша, выдвинувшие карбидную теорию образования углеводородов. Наряду с карбидной теорией в работах Эйдуса получила развитие метиленовая теория синтеза. Андерсеном предложен конденсационный механизм образования углеводородов. Пихлером и Шульцем обсуждается возможность роста углеводородных цепей через стадию внедрения оксида углерода в поле лигандов металла на поверхности катализатора [42].

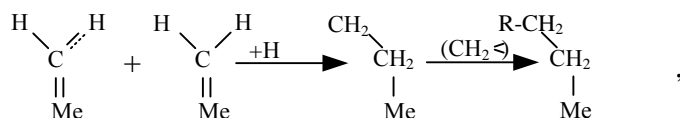
Представления о первичном образовании оксиметиленового комплекса легли в основу конденсационно-дегидратационного механизма, предложенного Андерсеном и Эмметом [42].



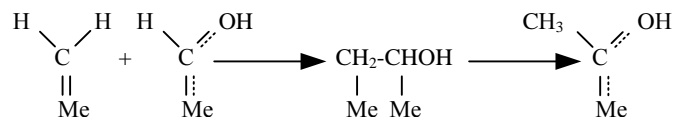
В зависимости от пути дальнейшего превращения полученного комплекса возможно образование олефиновых и парафиновых углеводородов, кислородсодержащих соединений:



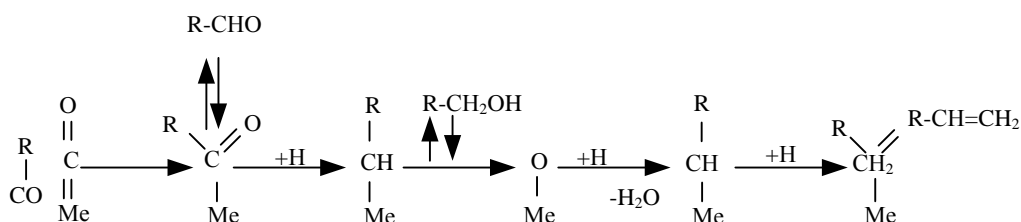
Рост цепи возможен и в результате полимеризации метиленовых радикалов, образованных гидрированием поверхностного оксиметиленового комплекса:



либо в результате взаимодействия метиленового радикала с первичным оксиметиленовым комплексом:



Пихлером и Шульцем [42] была предложена схема роста цепи путем внедрения молекулы CO по связям Me-C с последующим образованием альдегидов, спиртов и углеводородов:

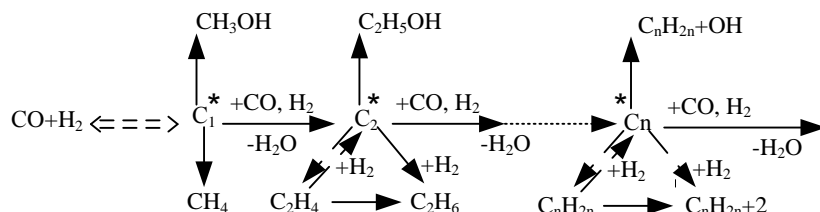


Кинетические данные, полученные Розовским и Каганом [46] позволили сделать вывод, что концентрация на поверхности первичных комплексов сравнительно мала. Рост углеводородной цепи в этом случае происходит за счет присоединения CO и H<sub>2</sub> к промежуточному поверхностному соединению, то есть синтез углеводородов из оксида углерода и водорода – гетерогенно-каталитическая реакция с лимитирующей стадией образования первичного комплекса (COH<sub>2</sub>). Это в целом согласуется с большим диапазоном молекулярного веса получаемых продуктов.

Дискриминация приведенных гипотез о механизме роста углеводородной цепи в синтезе углеводородов связана со значительными трудностями. Этим объясняется факт, что, несмотря на большое число публикаций, нет единых, общепризнанных представлений о механизме синтеза [42,45].

В последние годы в ряде работ рассматриваются более детальные схемы, включающие стадии роста и обрыва углеводородной цепи.

В работе [47] предложена схема образования органических соединений:



где C<sup>\*</sup>1...C<sup>\*</sup>n – промежуточные соединения на поверхности катализатора n – число атомов углерода в молекуле.





где  $E=50\div 100$  кДж/моль.

Для осажденных железных катализаторов получены следующие выражения скорости процесса синтеза:

$$r = k * \frac{P_{H_2}}{P_{CO}} \frac{1}{1 + B(P_{CO} + P_{H_2O}) / (P_{CO} + P_{H_2})}, \quad (4.2)$$

$$r = k \frac{P_{H_2}}{P_{CO}} \frac{1}{1 + B(P_{CO_2} + P_{H_2O})^\alpha}, \quad (4.3)$$

где  $m=1\div 2$ ,  $n=4\div 7$ ,  $\alpha = 4\div 7$

Хорошо описывает экспериментальные данные в широком интервале рабочих условий для различных железных катализаторов уравнение предложение Андерсоном [42]:

$$r = k * P_{H_2} * Q_m = k \frac{P_{H_2}}{1 + b(P_{H_2O} / P_{CO})}, \quad (4.4)$$

Эти данные были подтверждены более поздними кинетическими исследованиями [48], в результате которых было получено уравнение, аналогичное (4.4). В этом уравнении:

$$k = k_0 * \exp(-A1/RT), b = b_0 * \exp(-A2/RT) \quad (4.5)$$

где  $A1=20,313$  ккал/моль;  $k_0=5,807*10^8$  ч ;

$A2=-2,110$  ккал/моль;  $b_0=0,164$ .

Значения энергий активации, полученные здесь, согласуются с предварительной оценкой Андерсона.

При исследовании железных плавленных катализаторов в дифференциальном реакторе со стационарным слоем катализатора ( $T=240^0C$ , давление 1-2 МПа), при условии лимитирования в синтезе Фишера-Тропша реакции образования первичного хемосообработанного комплекса, выведено уравнение

$$r = \frac{k * e^{-E/RT} * P_{H_2} * P_{CO}}{1 + K_{CO} * P_{H_2O} + K_{CO_2} * P_{CO_2} + K_{H_2} * P_{H_2}}, \quad (4.6)$$

Исследования показывают, что кобальтовые и железные катализаторы адсорбируют оксид углерода в три раза эффективнее, чем водород. Это является причиной обратной зависимости скорости реакции  $i$  парциального давления  $CO$  в уравнении, описывающем скорость гидрирования оксида углерода:

$$r = k \left( P_{\text{H}_2}^n / P_{\text{CO}}^m \right), \quad (4.7)$$

В отличие от всех, рассмотренных ранее моделей, кинетическое уравнение, полученное для синтеза Фишера-Тропша на железном катализаторе в реакторе со стационарным слоем, позволяет рассчитать скорость образования отдельных (C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>) продуктов синтеза

$$r = k_i P_{\text{H}_2}^{m_i} * P_{\text{CO}}^{n_i}, \quad (4.8)$$

$$k_i = k_i(T_0) * \exp(E_i / RT).$$

где  $k_i$  – константы скоростей образования углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>. Все кинетические модели были получены в результате исследований, проводимых в реакторах со стационарным слоем железного катализатора.

Для проточного жидкофазного реактора в интервале температур 232-263°C. давления 445-1480 кПа, отношения H<sub>2</sub>:C<sub>0</sub> от 0,55 до 1,8 и степени превращения по оксиду углерода 16÷98 % было предложено следующее кинетическое уравнение

$$r = \frac{a P_{\text{CO}} * P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}} + b P_{\text{CO}} * P_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (4.9)$$

При построении кинетической модели для осаждённого Fe – катализатора, промотированного калием, было принято допущение, что на активных центрах катализатора происходит конкурирующая хемосорбция CO и CO<sub>2</sub>, и стадия образования первичного комплекса является лимитирующей. В соответствии с изотермой Лэнгмюра получаем

$$Q_{\text{CO}} = \frac{k_{\text{CO}} * C_{\text{CO}}}{1 + B_{\text{CO}} C_{\text{CO}} + B_{\text{CO}_2} C_{\text{CO}_2}}$$

Учитывая, что  $B_{\text{CO}} C_{\text{CO}} + B_{\text{CO}_2} C_{\text{CO}_2} \gg 1$

$$r = \frac{k * B_{\text{CO}} C_{\text{H}} * C_{\text{CO}}}{B_{\text{CO}} C_{\text{CO}} + B_{\text{CO}_2} * C_{\text{CO}_2}}, \quad (4.10)$$

Здесь :  $B_{\text{CO}} / B_{\text{CO}_2} = 0,115$  и  $E=103$  кДж/моль.

В приведенных выше уравнениях:

$K$  – константа скорости;

$B$  – константа адсорбции;

$P_{\text{CO}}$ ,  $P_{\text{H}_2}$ ,  $P_{\text{CO}_2}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  – парциальные давления оксида углерода, водорода, диоксида углерода и воды;

$n, m$  – порядок реакции.

Из всех рассмотренных моделей следует выделить уравнение, впервые полученное Андерсоном (4.4), как наиболее простое и универсальное. Данное уравнение широко применяется различными исследователями для описания процесса Фишера-Тропша. Однако отмеченное уравнение и все остальные рассмотренные модели имеют один общий недостаток – они описывают лишь суммарную скорость расходования CO и не учитывают внутригрупповое распределение углеводородов. Исключение составляет только уравнение (4.8), которое позволяет рассчитать выход продуктов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>.

В синтезе из оксида углерода и водорода в присутствии гетерогенных катализаторов образуется широкий спектр органических соединений. Обычно продуктами синтеза являются парафиновые углеводороды от C<sub>1</sub> до C<sub>30</sub>–C<sub>45</sub>, олефины, кислородсодержащие соединения. Выход и распределение их по молекулярной массе [48,49] зависит от катализатора и условий проведения синтеза: температуры, давления, состава синтез-газа, объемной скорости подачи сырья и т.д.

Полученные экспериментальные данные показывают, что в синтезе из CO и H<sub>2</sub> на Fe- катализаторах наблюдается ступенчатое распределение продуктов, как правило, бимодальное, зависящее от параметров ведения процесса.

Если рассматривать образование продуктов в реакции гидрирования оксида углерода по аналогии с процессами полимеризации, то многие исследователи предлагают описывать распределение продуктов, образующихся в синтезе, одной из форм так называемого закона распределения Шульца-Флори.

Впервые этот закон сформулирован Шульцем для радикальной полимеризации и Флори для реакции полимеризации и поликонденсации и представлен в виде

$$Mn = (1 - \alpha) * \alpha^{(n-1)}, \quad (4.11)$$

где  $n$  – число атомов углерода в молекуле;

$\alpha$  – вероятность роста цепи;

$Mn$  – мольная доля углеводородов с числом атомов углерода  $n$ .

$$\alpha = Zp / (Zp + Zt), \quad (4.12)$$

где  $Zp$  – скорость образования C-C связи;

$Zt$  – скорость обрыва цепи.

Часто формулу Шульца-Флори используют в следующем виде:

$$Wn = (1 - \alpha)^2 * n * \alpha^{(n-1)}, \quad (4.13)$$

где  $Wn$  – весовая доля углеводородов с числом атомов углерода  $n$ .

Распределение продуктов, полученных в синтезе на кобальтовых катализаторах, удовлетворительно, за исключением углеводородов  $C_1$ – $C_3$ , описывается зависимостью вида:

$$\log \frac{Wn}{n} = \log(\log^2 \alpha) + n \log \alpha, \quad (4.14)$$

Здесь параметр  $\alpha$  может быть определен из наклона прямой  $[\log \alpha]$ . Для Fe-катализаторов значения  $\alpha$  находятся в интервале  $0,5 \div 0,7$ .

Большое внимание уделяется отклонениям от распределения Шульца-Флори. Показано, что состав полученных на Fe-катализаторах продуктов таких как метан, этилен, углеводороды  $C_3$ ,  $C_4$ , отклоняется от соотношения. Это объясняют тем, что образование метана происходит по-иному, чем для высших углеводородов, механизму, который не описывается кинетикой полимеризационных процессов, а низкий выход этилена – способностью его к повторной адсорбции и участию в дальнейшем росте углеводородной цепи. Отмечают бимодальный характер в распределении продуктов, характерный при использовании промотированных контактов. Кроме того, наблюдали изгиб в зависимостях  $\log(Mn)$  от числа атомов углерода для компонентов  $C_9$ – $C_{12}$ ,  $C_9$ – $C_{10}$ ,  $C_{13}$ . Объясняют это явление наличием на поверхности катализатора двух типов активных центров, на которых с различной вероятностью происходит рост углеводородных цепей. В этом случае возникает необходимость расчёта двух (или нескольких) значений фактора  $\alpha$  и описания распределения продуктов реакции в виде суммы двух распределений Флори.

Таким образом, для описания состава продуктов, образующихся в синтезе Фишера-Тропша, часто применяют распределение Шульца-Флори. Следует, однако, отметить, что оно не свободно от недостатков. В формуле Шульца-Флори искомое распределение зависит только от одного эмпирического параметра – вероятности роста цепи ( $\alpha$ ), который можно определить только по экспериментальным данным, полученным в определенном интервале варьирования технологических параметров процесса.

Поэтому в каждом конкретном случае возникает необходимость расчёта нового значения  $\alpha$ . До настоящего времени не удается описать полное распределение продуктов, образующихся в процессе гидрирования CO. Бимодальное, а иногда и полимодальное распределение продуктов образующихся в синтезе, требует вычисления двух (или нескольких) значений  $\alpha$ .

Отмеченные выше недостатки распределения Шульца-Флори ограничивают эффективное применение его при разработке

математического описания многокомпонентного процесса гидрирования СО. Поэтому при расчете внутригруппового состава продуктов целесообразно использовать кинетические модели, учитывающие распределение углеводородов, что позволит оценить влияние технологических параметров (температуры, давления, состава исходного газа) на селективность синтеза.

### 4.3. Построения кинетической модели синтеза из СО и Н<sub>2</sub>

Для сложных многокомпонентных процессов, к которым относятся и синтез из оксида углерода и водорода, при разработке точных, надёжных и обладающих высокой прогнозирующей способностью моделей, необходимо, чтобы в модели учитывались все основные превращения реагирующих веществ. Такое математическое описание позволяет рассчитать внутригрупповые распределения углеводородов при изменении технологических параметров, оценивать и управлять селективностью образования компонентов в синтезе, выбирать оптимальные режимы работы действующих установок и разрабатывать системы автоматизированного проектирования технологического процесса.

На основании анализа механизма роста углеводородных цепей в процессе гидрирования оксида углерода выдвинута гипотеза о возможности описания образования органических соединений в гомологическом ряду одинаковыми, по форме кинетическими уравнениями.

Данный вывод вытекает также из анализа экспериментальных данных полученных в результате исследования процесса гидрирования оксида углерода на Fe-катализаторе СА-1 в проточно-циркуляционной установке в изотермическом режиме при давлении 1 МПа в интервале температур 200 - 250°С.

Характерной особенностью экспериментальных данных, полученных при исследовании кинетики синтеза на железных катализаторах, является линейная зависимость скоростей образования индивидуальных углеводородов, объединённых по числу атомов углерода в молекуле, от суммарной скорости процесса (рис.4.3).

Следовательно, накопление каждого из продуктов составляет некоторую постоянную долю от скорости суммарного превращения оксида углерода. Это указывает на одинаковые кинетические закономерности образования углеводородов в гомологическом ряду и подтверждает вывод, сделанный на основании анализа механизма о

возможности описания химических реакций для всех компонентов гомологического ряда одинаковыми по форме выражениями скорости.

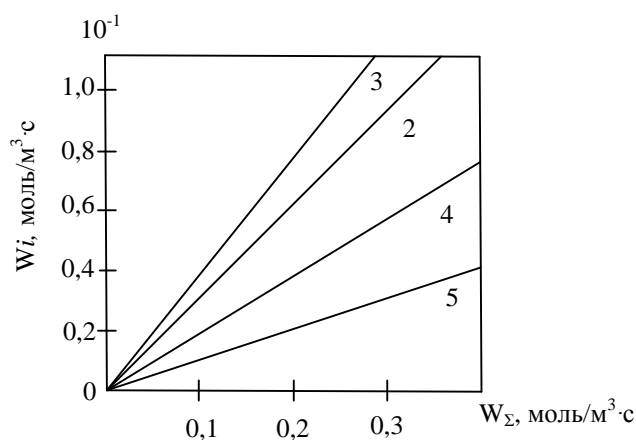


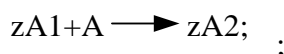
Рис.4.3. Зависимость скоростей образования углеводородов с числом атомов углерода  $i$  суммарной скорости процесса: номер прямой соответствует числу атомов углерода в молекуле

Построение кинетического уравнения для гетерогенной каталитической реакции представляет собой, достаточно сложную задачу, особенно в случае многокомпонентного процесса.

Кроме того, о механизме процесса гидрирования СО на поверхности катализаторов существует целый ряд гипотез. Поэтому, учитывая сложность и неоднозначность механизма синтеза, целесообразно рассмотреть различные варианты на модельных схемах с целью получения вида кинетического уравнения.

Прежде всего необходимо отметить, что все схемы механизмов превращения синтеза из СО и Н<sub>2</sub> включают ряд элементарных стадий:

- адсорбцию СО и Н<sub>2</sub> на поверхности катализатора;
- образование промежуточного комплекса ( $zA$ ), где  $A$  – исходные реагенты,  $z$  – активный центр катализатора;
- стадию поверхностных превращений комплекса  $ZA$  в  $ZA1$ ;
- стадии роста углеводородной цепи:

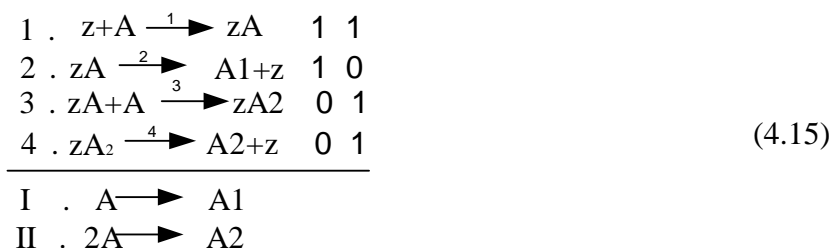


- стадии десорбции продуктов с поверхности катализатора, которые могут протекать: а) без присоединения реагирующих веществ молекул, б) с присоединением реагирующих веществ.

Рассмотрим некоторые модельные варианты механизмов, представляющие собой совокупность перечисленных выше стадий и приводящие к образованию продуктов с различной длиной углеводородных цепей.

Выражение скоростей реакций для различных модельных схем механизма процесса гидрирования СО можно получить с использованием теории сложных реакций и теории графов [50, 51].

Если происходит параллельное образование компонентов с различной длиной цепи, которое осуществляется последовательным присоединением исходных реагентов ( $A$ ) к промежуточным комплексам типа ( $zA$ )



Характерный фрагмент механизма, отражающий многомаршрутность, может быть задан следующей схемой:



Тогда выражения скоростей реакций по маршрутам ( $W1$ ) имеют следующий вид:

$$W1 = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C_A}{k_2 + C_A(k_1 + k_3k_4 + k_1k_4) + k_1k_3C_A^2}, \quad (4.17)$$

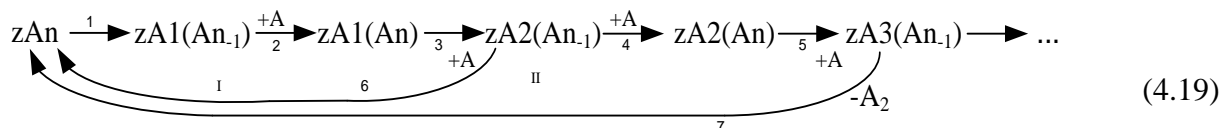
$$WII = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot k_4 \cdot C_A^2}{k_2 + C_A(k_1 + k_3k_4 + k_1k_4) + k_1k_3C_A^2}, \quad (4.18)$$

Необходимо отметить, что в приведенной последовательности стадии присоединения молекулы СО чередуются со стадиями, где СО не присоединяется. Эти стадии, очевидно, можно отождествить со стадиями гидрирования или стадиями поверхностных перегруппировок. Такого рода последовательность приводит к тому, что наблюдаемый порядок для кинетических зависимостей всех углеводородов один и тот же. Различным маршрутам соответствует различное число молекул СО, присоединившихся в цикле. С ростом числа этих молекул растёт степень числителя, но одновременно растёт и степень знаменателя. То есть, с ростом концентрации оксида углерода, растёт и концентрация



интермедиатов, участвующих в «чужих» циклах, где не образуется интересующий нас целевой продукт.

Фрагмент схемы превращений отражающий многомаршрутность, может быть представлен следующей совокупностью стадий:



Для данной схемы превращений уравнения скоростей образования углеводородов по отдельным маршрутам в общем виде можно представить выражением

$$W_{Ai} = \frac{k_i * C_A^n}{k_I * C_A^{n-1} + k_{II} * C_A^n} = \frac{k_i * C_A}{k_I + k_{II} * C_A}, \quad (4.20)$$

где  $C_A$  – концентрация исходных реагентов;

$Ai$  – образующиеся в синтезе продукты с числом атомов углерода в молекуле  $n$ .

Следовательно, скорости образования углеводородов в гомологической группе имеют одну и ту же зависимость от состава газовой среды и могут быть описаны уравнением следующего вида:

$$W_i = k_i(T) * f_i(C_i, T), \quad (4.21)$$

где  $f_i(C_i, T)$  – общая для углеводородов данного гомологического ряда функциональная зависимость;

$k_i(T)$  – константы, специфические для углеводородов данного гомологического ряда.

При построении кинетической модели синтеза необходимо описать изменение концентраций всех реагирующих веществ. В этом случае будет получено математическое описание, состоящее из большого числа дифференциальных уравнений, что существенно ограничит возможности его практической реализации. Представление скорости образования индивидуального компонента в синтезе из CO и H<sub>2</sub>, как функции от числа атомов углерода в молекуле, позволяет описать накопление любого органического соединения в гомологическом ряду одним дифференциальным уравнением

$$\frac{dC_i(n)}{dt} = k_i(n) * f_i(C, T), \quad (4.22)$$

где  $n$  – число атомов углерода в молекуле углеводорода;

$i$  – гомологический ряд углеводородов.

Причём, как было показано выше, форма кинетического уравнения для углеводородов одного гомологического ряда остается постоянной. Это позволяет представить математическое описание сложного многокомпонентного процесса в компактной форме:

$$k_i(n) = k_i * v_i(n),$$

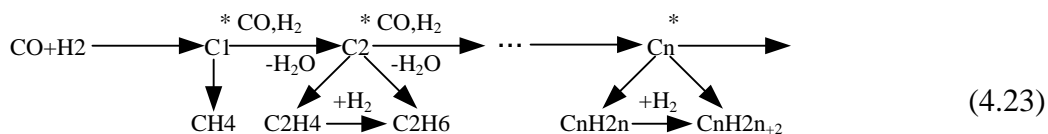
где  $k_i$  – суммарные константы для углеводородов  $i$ -ой гомологической группы;  $v_i(n)$  – вероятность образования  $i$ -го углеводорода.

В синтезе из CO и H<sub>2</sub> в результате химических реакций образуются алканы, алкены, кислородсодержащие соединения и углеводороды изостроения. Анализ механизма процесса и схем превращений органических соединений в синтезе позволяет сделать вывод с том, что рост углеводородной цепи осуществляется путем образования насыщенных и ненасыщенных поверхностных соединений. Таким образом, образование алкенов происходит в результате десорбции с поверхности катализатора углеводородных ненасыщенных структур, а образование алканов может идти двумя путями: непосредственной десорбцией ненасыщенных поверхностных соединений и, кроме того, гидрированием непредельных промежуточных структур [53,54]. Следует отметить, что гидрирование олефинов происходит при высоких степенях превращений CO; это является следствием того, что непредельные углеводороды термодинамически нестабильны в условиях синтеза и последовательно гидрируются в парафиновые углеводороды.

Таким образом, в процессе гидрирования оксида углерода на Fe-катализаторах протекают параллельные реакции образования алканов, алкенов и кислородсодержащих соединений, также при высоких степенях превращений CO появляется маршрут реакций гидрирования олефинов. Кроме того, важную роль в синтезе на железных катализаторах играет реакция конверсии оксида углерода водяным паром.

Кинетическая схема должна давать полную информацию о химических превращениях и в то же время не приводить к громоздкому и сложному математическому описанию. При построении кинетической модели маршруты образования кислородсодержащих соединений и

углеводородов изостроения не учитываются. Вследствие этого образование углеводородов в синтезе можно представить следующей трехмаршрутной схемой механизма:



Брутто-реакции образования углеводородов, соответствующие данной схеме, представлены уравнениями:

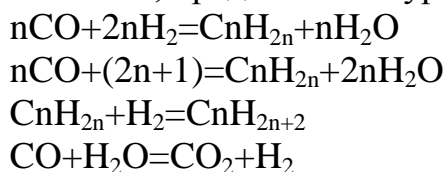


Схема превращений является основой для разработки кинетической составляющей математического описания реактора процесса гидрирования оксида углерода на железном катализаторе.

В соответствии с выбранной схемой превращений и общим теоретическим подходом к построению математической модели процесса можно сформировать кинетическую составляющую математического описания синтеза, отражающую физико-химические особенности протекающих реакций, которая представлена системой дифференциальных уравнений материального баланса, записанных относительно изменения концентрации компонентов во времени реакции:

$$\begin{aligned}
 \frac{dC_{\text{CO}}}{dt} &= - \sum_{n=1}^{20} nW_1(n) - \sum_{n=2}^{20} nW_2(n) - W_4; \\
 \frac{dC_{\text{H}_2}}{dt} &= - \sum_{n=1}^{20} (2n+1)W_1(n) - \sum_{n=2}^{20} 2nW_2(n) - \sum_{n=2}^{20} W_2(n) + W_4; \\
 \frac{dC_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} &= \sum_{n=1}^{20} nW_1(n) + \sum_{n=2}^{20} nW_2(n) - W_4; \\
 \frac{dC_{\text{C}_n\text{H}_{2n}}}{dt} &= W_2(n) - W_3(n); \\
 \frac{dC_{\text{C}_n\text{H}_{2n+2}}}{dt} &= W_1(n) + W_3(n); \\
 \frac{dC_{\text{CO}_2}}{dt} &= W_4
 \end{aligned} \quad (4.24)$$

$$C_{CO}(0) = C_{CO,0}; C_{H_2}(0) = C_{H_2,0}$$

$$C_{H_2O}(0) = 0; C_{CO_2}(0) = 0,$$

$$C_{C_nH_{2n}}(0) = C_{C_nH_{2n+2}}(0) = 0.$$

где  $C_{CO}$ ,  $C_{H_2}$ ,  $C_{CO_2}$  – концентрации оксида углерода, водорода, воды и диоксида углерода;  $C_{C_nH_{2n}}$ ,  $C_{C_nH_{2n+2}}$  – распределения концентраций олефинов и парафинов;  $W_1(n)$ ,  $W_2(n)$  – скорости образования индивидуальных компонентов;  $W_3$  – скорость гидрирования олефинов;  $W_4$  – скорость реакции конверсии;  $t$  – время контакта.

Представленная кинетическая модель процесса гидрирования оксида углерода на железных катализаторах позволяет рассчитать концентрацию углеводородных компонентов в ходе синтеза, а также распределение концентраций насыщенных и ненасыщенных углеводородов по числу атомов углерода в молекуле до  $C_{20}$ . При этом кинетическая модель имеет небольшую размерность математического описания.

Следует отметить, что расширение спектра продуктов по числу атомов углерода не ведет к увеличению размерности математического описания, а при учёте в модели реакций образования кислородсодержащих соединений и реакций изомеризации к математическому описанию добавляют два дифференциальных уравнения материального баланса, учитывающие изменение концентраций указанных веществ.

В кинетической модели процесса гидрирования CO в качестве составляющих, описывающих превращения индивидуальных компонентов, входят уравнения скоростей реакций олефинообразования, парафинообразования, гидрирования олефинов; реакции конверсии. В связи с этим возникает задача определения формы кинетического уравнения для каждого типа реакций.

В синтезе Фишера-Тропша образование компонентов на поверхности катализатора происходит по многочисленным маршрутам и характеризуется сложной, совокупностью элементарных стадий, число которых возрастает пропорционально длине углеводородной цепи в молекуле. При этом некоторые стадии являются нелинейными относительно промежуточных веществ. Поэтому вывод кинетических уравнений, разработанными в настоящее время методами, представляет достаточно сложную задачу. Кроме того, в случае одновременного протекания большого числа элементарных стадий в уравнении содержится значительное число кинетических констант, для

определения которых необходимо располагать большим объёмом экспериментальных данных, возникают осложнения при решении обратной кинетической задачи.

В связи с этим целесообразно при построении математического описания синтеза из CO и H<sub>2</sub> применять разработанные в настоящее время кинетические уравнения, описывающие скорость суммарного превращения углеводородов. При сопоставлении известных в литературе уравнений скоростей наилучшим образом отмеченным выше особенностям протекания синтеза Фишера-Тропша на железных катализаторах удовлетворяет выражение Андерсона [42,48], успешно используемое многими исследователями при описании суммарного расходования оксида углерода на образование продуктов реакции в широком интервале рабочих условий. Если учесть, что рост углеводородной цепи и десорбции как насыщенных, так и ненасыщенных углеводородных молекул происходит через стадию образования первичного хемосорбированного комплекса, то кинетические закономерности образования олефинов и парафинов определяются первоначальными стадиями зарождения углеводородной цепи. Поэтому при описании скоростей накопления олефиновых и парафиновых углеводородов в синтезе из CO и H<sub>2</sub> на Fe-катализаторе было использовано выражение (4.4), в котором константы скорости представлены в виде распределения по числу атомов углерода в молекуле

$$W_1(n) = \frac{k_1(n)C_{CO} * C_{H_2}}{C_{CO} + bC_{H_2O}}, W_2(n) = \frac{k_2(n) * C_{CO} * C_{H_2}}{C_{CO} + bC_{H_2O}}, \quad (4.25)$$

Для реакций гидрирования олефиновых углеводородов было получено следующее кинетическое уравнение:

$$W_3(n) = \frac{k_3(n) * C_{cn}H_{2n} * C_{H_2}}{C_{CO} + bC_{H_2O}} \quad (4.26)$$

Для описания реакции конверсии, которая протекает на окисленных центрах катализатора и играет значительную роль в синтезе Фишера-Тропша, можно принять известное уравнение Темкина-Кульковой

$$W_4 = k_4 \frac{C_{CO} * C_{H_2O} - Kp^{-1}C_{H_2}C_{CO_2}}{AC_{H_2O} - C_{CO_2}} \quad (4.27)$$

В приведенных уравнениях (4.25)–(4.27)  $W_1(n)$ ,  $W_2(n)$ ,  $W_3(n)$ ,  $W_4$  – скорости образования алкенов, алканов, гидрирования алкенов и реакции конверсии, соответственно;  $k_1(n)$ ,  $k_2(n)$ ,  $k_3(n)$  – распределения констант скоростей реакций парафинообразования и олефинообразования, реакции гидрирования по числу атомов углерода в молекуле  $k_4$  – константа скорости реакции конверсии;  $A$ ,  $b$  – адсорбционные коэффициенты.

Таким образом, в качестве основных кинетических составляющих системы уравнений (4.23) для реакций образования алканов, алкенов, гидрирования алкенов к реакции конверсии приняты уравнения (4.25)–(4.27).

Для определения констант скоростей реакций на основании экспериментальных данных о распределении углеводородов в синтезе можно определить вероятности образования органических соединений в каждом гомологическом ряду. Первые приближения констант скоростей парафино- и олефинообразования оцениваются с учетом вероятностей образования индивидуальных углеводородов и суммарной константы скорости расщепления CO, за исходную величину которой принято значение, приведенное авторами [48]. Соотношения между скоростями различных стадий задаются согласно литературным данным о химических превращениях углеводородов в процессе гидрирования CO. Окончательный набор констант скоростей реакций образования алканов, алкенов и гидрирования алкенов определяется в процессе корректировки констант по экспериментальным данным.

На рис. 4.4 представлены распределения кинетических констант по числу атомов углерода в молекуле.

В модели была учтена зависимость констант скоростей от температуры, которая выражается уравнением Аррениуса

$$k_i(n) = k_{0i}(n) * e^{-Ei(n)/RT}, \quad (4.28)$$

где  $k_{0i}(n)$  – предэкспоненциальные множители;

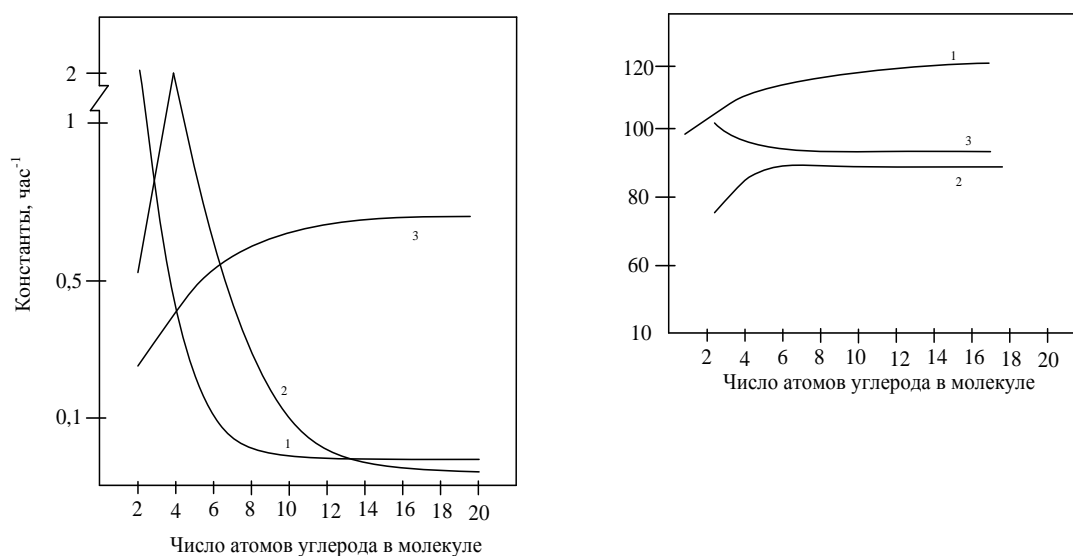
$Ei(n)$  – энергия активации рассматриваемой реакции.

Значения  $Ei(n)$  приведены на рис.4.5.

Таким образом, кинетическая модель, построенная на основании схемы превращений. (4.23) и методики описания многокомпонентного процесса гидрирования оксида углерода, позволяет рассчитать внутригрупповое распределение индивидуальных компонентов с числом атомов углерода в молекуле до C<sub>20</sub>.

Кинетическая модель (4.24) может быть использована для исследования кинетики образования углеводородов в синтезе и для

построения математической модели реактора процесса гидрирования оксида углерода.



*Рис.4.4. Распределение констант скоростей реакций синтеза из CO и H<sub>2</sub> (T = 250\*0) на железном катализаторе:*

*1 – реакция образования парафинов; 2 – реакция образования олефинов;  
3 – гидрирование олефинов (k<sub>i</sub>\*10<sup>4</sup>)*

*Рис.4.5. Распределение энергией активации реакций синтеза из CO и H<sub>2</sub> на железном катализаторе*

#### **4.4. Математическая модель реактора с неподвижным слоем катализатора**

Моделирование процесса гидрирования CO рассмотрим на примере трубчатого реактора, работающего в политропическом режиме.

Ранее при исследовании трубчатых реакторов было установлено, что при высоте контактных трубок не менее 10 м и диаметрах, варьируемых в диапазоне 20-50 мм, диффузией и теплопередачей в продольном и радиальном направлениях можно пренебречь.

Поэтому реактор синтеза из оксида углерода и водорода с неподвижным слоем катализатора можно описать квазигомогенной моделью идеального вытеснения.

В уравнениях материального баланса для данного процесса должно учитываться изменение концентраций всех реагирующих веществ. Кинетическая модель, позволяющая рассчитать концентрации индивидуальных компонентов в процессе синтеза из CO и H<sub>2</sub>, представлена системой (4.24) шести дифференциальных уравнений.

Уравнение теплового баланса также должно формироваться с учетом реакций индивидуальных углеводородов. Синтез Фишера-Тропша сильно экзотермический процесс; все реакции, протекающие в нем, сопровождаются большим тепловыделением, поэтому температурное уравнение математического описания должно учитывать тепловой вклад реакции образования отдельного углеводорода. Тогда общее количество тепла, выделяющегося в результате протекающих химических реакций в процессе гидрирования оксида углерода, можно представить в виде:

$$Q = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \Delta H_{ij} W_{ij} + \Delta H_4 W_4 \quad (4.29)$$

где  $\Delta H_{ij}$  – тепловые эффекты реакций парафино- и олефинообразования, и гидрирования олефинов;  $\Delta H_4$  – тепловой эффект реакции конверсии;  $W_{ij}$  – скорости образования парафинов, олефинов, гидрирования олефинов;  $W_4$  – скорость реакции конверсии;  
 $i = I \div m$  – соответствует определённому гомологическому ряду;  
 $j = I \div n$  – соответствует числу атомов углерода в молекуле.

Таким образом, термодинамическая составляющая математического описания процесса гидрирования оксида углерода будет иметь следующий вид:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{C_p^{см}} \left[ \left( \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \Delta H_{ij} W_{ij} + \Delta H_4 W_4 \right) - KF(T - T_{хл}) \right] \quad (4.30)$$

Здесь:  $T$  – температура в реакторе, К;

$T_{хл}$  – температура хладоагента,

$F$  – поверхность теплообмена, м<sup>2</sup>;

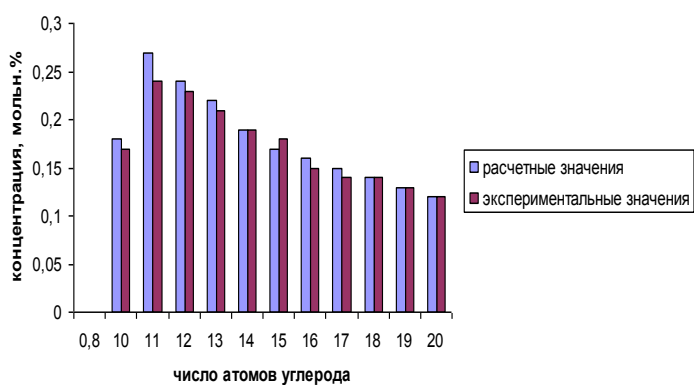
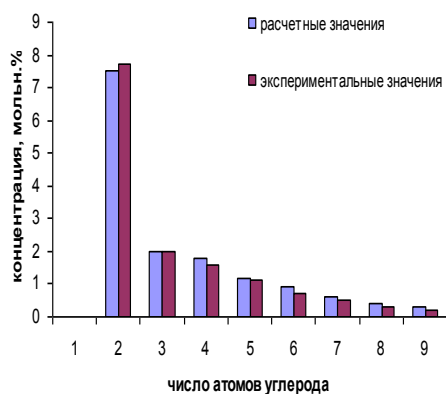
$C_p$  – теплоемкость смеси, кДж/моль град;

$K$  – коэффициент теплопередачи, кДж/м<sup>2</sup>·ч·град.

Результаты расчета по модели показывают удовлетворительную сходимость расчетных и экспериментальных данных в интервале температур 220-270<sup>0</sup>С при различных степенях превращения оксида углерода (табл.4.1) и по концентрациям индивидуальных углеводородов (рис.4.6).



а)



б)

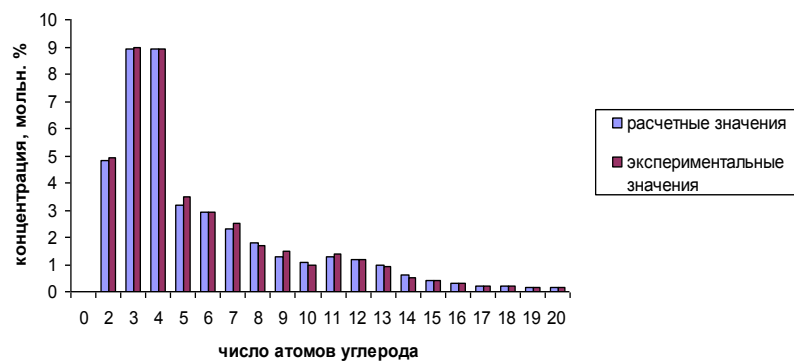


Рис 4.6. Выход продуктов в синтезе из CO и H<sub>2</sub> : парафинов (а);  
олефинов (б); соотношение CO:H<sub>2</sub>=1:1,8

■ – экспериментальные значения; □ – расчетные значения

Таблица 4.1

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных по выходу компонентов в синтезе из CO и H<sub>2</sub> (T=523 К, CO:H<sub>2</sub> = 1:1.8)

Компоненты	Содержание, % мольн.					
	Степень превращения, %					
	30		50		70	
	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.
CO	27,30	27,30	21.05	22.05	14,18	15,02
H <sub>2</sub>	64,29	64.30	64,00	63.64	63,80	62.90
CO <sub>2</sub>	5.37	5,24	10,00	9.13	13.80	14,00
CH <sub>4</sub>	1,10	1,16	2,25	2,28	3.68	3.50
Углеводороды C <sub>2</sub> -C <sub>20</sub>	1,55	1.59	2,75	2,87	4.63	4,58

Анализ полученных результатов показывает, что разработанные принципы построения модели корректны, математическое описание дает верную качественную картину о составе продуктов синтеза и формирующегося профиля температуры в реакторе (рис.4.7).

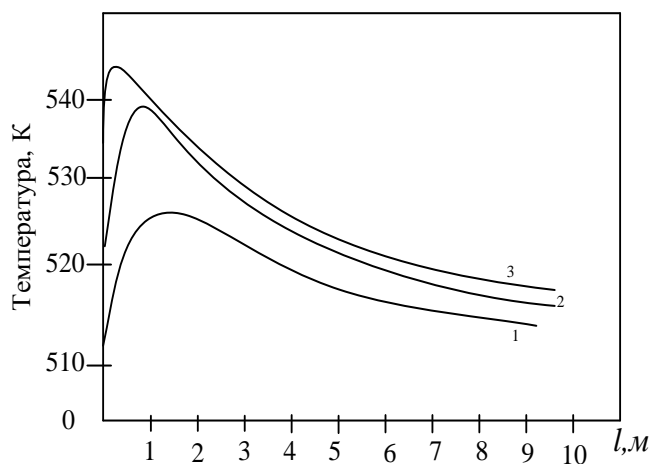


Рис. 4.7. Изменение температуры по длине реактора:  
1—T<sub>вх</sub>=513К; 2—T<sub>вх</sub>=523К; 3—T<sub>вх</sub>=533К

Таблица 4.2

Влияние состава синтез-газа на относительную селективность  
 образования олефинов  $\frac{\bar{C}}{\bar{C}}$  ( $\frac{\bar{C}}{\bar{C}}$ ) (T=260°C, O.C. =100 ч<sup>-1</sup>)

Число атомов углерода	Селективность, %		
	CO:H <sub>2</sub> =1, 2:1	CO:H <sub>2</sub> =1:1	CO:H <sub>2</sub> =1:2
C2	0,18	0,16	0,11
C3	1,60	1,20	0,57
C4	1,84	1,26	0,57
C5	1,77	1,18	0,40
C6	1,54	1,05	0,34
C7	1,39	0,82	0,28
C8	1,36	0,81	0,26
C9	1,25	0,76	0,24
C10	0,88	0,59	0,21
C11	0,47	0,35	0,19
C12	0,34	0,26	0,16
C13	0,32	0,25	0,10"
C14	0,29	0,23	0,09
C15	0,25	0,22	0,08
C16	0,20	0,16	0,07
C17	0,18	0,13	0,07
C18	0,17	0,13	0,05
C19	0,16	0,12	0,05
C20	0,13	0,10	0,04

здесь:  $\bar{C}$  – концентрация олефинов;

$\bar{C}$  – концентрация парафинов

Математическая модель (4.24-4.30) учитывает давление в системе, объём катализатора в реакторе, состав исходной смеси (CO:H<sub>2</sub>), объёмный расход синтез-газа, позволяет рассчитывать внутригрупповое распределение продуктов реакций, изменение температуры по длине аппарата.

Исследование процесса синтеза из CO и H<sub>2</sub> на математической модели, адекватно описывающей реальный процесс, позволяет подобрать оптимальные режимы работы промышленных установок,

оперативно изучить поведение процесса при изменениях технологических параметров.

Исследования на модели проведены при следующих значениях параметров: давлении 10 ат, соотношении CO и H<sub>2</sub> в исходном синтез-газе H<sub>2</sub>:CO = 0,8; 1,0; 2,0, в интервале температур 220–270°C.

Результаты исследований показывают, что с увеличением температуры повышается общий выход углеводородов, падает выход непредельных соединений, увеличивается выход легкокипящих фракций и парафиновых углеводородов; изменение состава сырья (соотношение CO и H<sub>2</sub> в синтез-газе) значительно влияет на перераспределение между олефинами и парафинами в продуктах (табл. 4.2).

Процесс гидрирования оксида углерода может протекать при различных объемных скоростях. Изменить объемную скорость можно за счёт варьирования расхода сырья или объема загруженного в реактор катализатора. В результате изменяется время пребывания реагентов в зоне реакций, что отражается на качестве и количестве продуктов.

При исследовании на математической модели влияния изменения объемной скорости установлено: с увеличением объемной скорости существенно снижается суммарный выход углеводородов, так как уменьшается, время пребывания реагентов в реакторе, при этом увеличивается относительное содержание непредельных углеводородов в продуктах синтеза.

Поэтому при реализации процесса в промышленных условиях следует выбирать оптимальные значения объемной скорости в сочетании с другими параметрами процесса. При этом необходимо исходить из стоящих перед производством задач: преимущественное получение непредельных углеводородов, высокоплавких парафинов бензиновой и дизельной фракций.

### Вопросы для самоконтроля

1. Сформулируйте основные подходы и принципы построения математического описания многокомпонентных процессов.
2. Поясните сущность подходов построения математического описания многокомпонентных процессов.
3. Какие методы построения кинетических моделей сложных химических реакций наиболее широко применяются в настоящее время?
4. Поясните методы определения уравнений скоростей химических реакций по маршрутам.
5. Какие существуют методы сокращения размерности математического описания сложных многокомпонентных химических реакций?
6. В чём сущность упорядочивания системы по физико-химическим признакам?
7. Поясните методы агрегирования по характеристикам связей в молекулах, по термодинамическим параметрам, по кинетическим данным.
8. Поясните методы идентификации кинетических параметров многокомпонентных химических процессов.
9. В чём сущность оценки кинетических параметров многокомпонентных процессов в случае постоянства сохранения формы кинетического уравнения?
10. Какие элементы агрегирования применяются при построении кинетического описания процесса циклизации лёгких алканов?
11. Сформулируйте особенности механизма превращения углеводородов в процессах каталитического риформинга бензинов и циклизации лёгких алканов на цеолитных катализаторах
12. Поясните принципы разработка математической модели каталитического химического реактора процесса циклизации лёгких алканов.
13. Какие типы химических реакторов целесообразно применять для проведения процессов каталитического риформинга бензинов и циклизации лёгких алканов на цеолитных катализаторах?
14. Моделирование процесса гидрирования оксида углерода. Обоснование и выбор формы кинетических уравнений.
15. Какие типы химических реакторов применяются в процессах гидрирования оксида углерода?
16. Особенности разработки математического описания химических реакторов синтеза Фишера–Тропша.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Слинько М.Г. История развития математического моделирования каталитических процессов и реакторов// ТОХТ. – 2007. – Т.41. – №1. – С. 16–34.
2. Иоффе И.И., Решетов В.А., Добротворский А.М. Гетерогенный катализ. Физико-химические основы. – Л.: Химия, 1985.– 224 с.
3. Темкин М.И. Графический метод вывода кинетических уравнений сложных химических реакций // Дан. СССР. – 1965. – №12. – С. 105–109.
4. Яблонский Г.С., Быков В.И. Кинетические модели каталитических реакций. – Новосибирск: Наука, 1983. – 254 с.
5. Smith P.V. – Chem. Eng. Prog. – 1959. – V.55. – 6, – P. 76–83.
6. Жоров Ю.М. Моделирование физико-химических процессов нефтепереработки и нефтехимии. – М.: Химия, 1978. – 387 с.
7. Дорохов А.Г. и др. Химия и технология топлив и масел. – 1972. – № 11. – С. 6–9.
8. Weekman L., Vern. W. – AIChE. Monograph Series. – 1979. – V.75. – №11. – P. 29–42.
9. Сваровская Н.А. и др. Физико-химические вопросы построения, укрупненных моделей. – Новосибирск: СО АН СССР, 1984. – 60 с.
10. Кравцов А.В., Сваровская Н.А., Яблонский Г.С. Оценка энергии активации реакций пиролиза бензинов. – Новосибирск: СО АН СССР, – 1986. – 26 с.
11. Крейн Дж. и др.//Труды IV международного нефтяного конгресса. Т.3. – М.: Гостоптехиздат, 1961. – 34 с.
12. Хуттер Т. Разработка кинетической модели реакций, каталитического риформинга: Канд.дисс/ЛТИ, – Ленинград, 1972. – 95 с.
13. Aris R., Gavalas G. R. – Phil. – Trans. Rog. Soc., London. 1966, A 220. P. 351–376.
14. Мартыненко В.Г. и др. В кн.: VI Всесоюзная конференция по моделированию химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих процессов и реакторов. – Дзержинск, 1977. – Т.3. – С. 7–23.
15. Мартыненко В.Г. В кн.: VII Всесоюзная конференция "Химреактор – 7". – Баку: 1980.–Т.2. – С. 69–75.
16. Плешкова О.Е. Математическое моделирование процесса каталитического риформинга бензинов. Канд.дисс/ ТПИ:– Томск: 1984. – 160 с.
17. Belikhmaer Ya.A, Bir. N.A., Fedorov A.F.// React. Kinet. Catal. Lett. – 1982. – V.20. – No.3–4. – P. 327–330.

18. Belikhmaer Ya. A., Bir V.A., Koshelev E.A., Fedorov A.F. // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1982. – V.20. – No. 3–4. – P. 331–334.
19. Федоров А.Ф. и др. Определение параметров термостимулированного газовыделения гетеросистем "азид-металл". – Томск: 1989. – 7 с. // Рук. деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы. 25 мая 1989, №489 – ХП89.
20. Рабинович Г.Б. Исследование и оптимизация процесса каталитического риформинга с учётом дезактивации катализатора: Канд. дисс./КТИ. – Куйбышев: 1981. – 182 с.
21. Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н. Каталитический риформинг бензинов: Химия и технология. – Л.: Химия, 1985. – 224 с.
22. Химия нефти и газа./ под ред. Б.А. Проскурякова, А.Е. Дрabbкина. – Л.: Химия, 1989. – 424 с.
23. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Ч.2. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов. – М.: Химия, 1980. – 328 с.
24. Кравцов А.В. и др. // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1986. – V. 30. – No. 12. – P. 215–220.
25. Кравцов. А.В. и др. В сб. Физико-химические аспекты разработки нефтехимических процессов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1983. – С. 34–39.
26. Кравцов А.В. и др. Моделирование процесса каталитического риформинга бензинов. Тематический обзор.– М.:ЦНИИТЭнефтехим. 1990. – 69 с.
27. Гольдфарб Ю.Я. и др. // *Нефтехимия*, 1977. – Т. 13. – №4. – С. 543–545.
28. Островский Н.М., Белый А.С. Опыт моделирования процесса риформинга бензинов. Термостатика, кинетика, дезактивация, конструирование катализатора // *Хим. пром.* – 1999. – №8. – С.52–59.
29. Кравцов А.В. и др. Моделирование промышленного процесса риформинга бензинов с учетом дезактивации и старения катализаторов.– Препринт.–Томск: Изд. Томского научного центра СО РАН, 1992. – 35 с.
30. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Кузьменко Е.А. Компьютерное прогнозирование оптимальной эксплуатации промышленных установок риформинга. Препринт. – Томск : Изд. Томского научного центра СО РАН, 1992. – 65 с.
31. Гозлинг С.Д., Вильхер Ф.П., Сулливан М., Моунтфорд Р.А. Получение ВТК из сжиженного нефтяного газа.// *Нефть, газ и нефтехимия за рубежом*, 1992. – №5. – С. 645–649.
32. Паал З., Чичери Ж. Каталитические реакции циклизации углеводородов. – М.: Мир, 1988. – 266 с.

33. Дорогочинский А.З., Проскурин А.Л. Овчаров С.Н., Крупина Н.Н. Ароматизация низкомолекулярных парафиновых углеводородов на цеолитных катализаторах. – М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1989. – 84 с.
34. Якерсон В.И., Васина Т.В., Лафер Л.И., Ситник В.П., Дых Ж.М., Мохов А.В., Брагин О.В., Миначев Х.М. Свойства пентасилов, модифицированных цинком и галлием, катализаторов ароматизации низших алканов // ДАН СССР, 1989. – Т. 307. – №4. – 923 с.
35. Воробьев Б.Л., Кравцов А.В., Кошелев Ю.Н., Ушева Н.В., Сметанина Е.И., Мойзес О.Е. Кинетика ароматизации легких алканов на высококремнистых цеолитных катализаторах.//Нефтехимия, 1992. – Т 32. – №4. – С. 306–313.
36. Брагин О.В., Васина Т.В., Ситник В. П., Некрасов К.В., Якерсон В.И., Миначев Х.М. Эффект водорода и некоторые вопросы механизма ароматизации пропана и пропилена на пентасилсодержащих катализаторах. – ДАН СССР, – 1990. – Т. 311,– №6 – С. 1384 – 1390.
37. Лapidус А.Л., Михайлов М.Н., Дергачев А.А., Мишин И.В. Строение активных центров Ga-Pt-цеолитных катализаторов ароматизации алканов// ДАН. – 2006. – Т.408, №6. – С. 776–779.
38. Михайлов М.Н., Мишин И.В., Кустов Л.М., Стахеев А.Ю. Состояние металла и механизм превращения алканов на Pt-содержащих цеолитных катализаторах//Нефтехимия. – 2009. – Т.49. – №1. – С. 56–61.
39. Дергачев А.А., Лapidус А.Л. Каталитическая ароматизация низших алканов// Рос.хим. ж. – 2008. – том LII. – №4. – С. 15–21.
40. Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов: Учебное пособие для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 416 с.
41. Жоров Ю. М. Термодинамика химических процессов. – М.: Химия, 1985. – 464 с.
42. Химические вещества из угля.// Под ред. Фальбе Ю. – М.: Химия, 1980. – 616 с.
43. Печуро Н.С. и др. Химия и технология синтетического жидкого топлива и газа. – М.: Химия, 1986.– 350 с.
44. Сторч Т., Галамбик Н., Андерсон Р. Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода. – М.: ИЛ, 1954. – 516 с.
45. Ян Ю.Б., Нефедов Б.К. Синтезы на основе оксидов углерода. – М.: Химия, 1987. – 264 с.
46. Розовский А.Я. Новые данные о механизме каталитических реакций с участием оксидов углерода.// Кинетика и катализ. – 1980. – Т.21. –№1. – С. 97–107.
47. Bub G., Baerns M. Prediction of the Perfomance of catalytic fixed bea reactors for FT-synthesis// Chem. Eng. Sci. – 1980. – №1. – P. 348–356.



48. Etwood H.E., Bennet C.O. Kinetics of the FT-Reaction over Iron.// *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* – 1979. – v. 18. – №1. – P. 163–170.
49. Schulz H. Selectivity and mechanism of the FT-CO Hydrogenation.// *Изв. хим. Болг.* – 1984. – №1. – P. 3–19.
50. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций. – Новосибирск: Наука, 1983. – 256 с.
51. Сливинский Е.В., Кузьмин А.Е., Клигер Г.А. Кинетические закономерности синтеза Фишера–Тропша на железо-цеолитном катализаторе в условиях промышленного процесса// *Нефтехимия.* – 2001. – №2. – С. 119–120.
52. Мойзес О.Е., Ушева Н.В., Яблонский Г.С. Кинетическая модель синтеза углеводородов из оксида углерода и водорода на железных катализаторах.// В сб. *Каталитические реакции мономеров и полимеров.* – Чебоксары: 1988. – С. 35–39.
53. Кравцов А.В. О динамических особенностях механизма реакции гидрирования окиси углерода. – В сб.: *Вопросы кинетики и катализа.* – Иваново, 1980. – С. 33–40.
54. Сливинский Е.В., Кузьмин А.Е., Клигер Г.А. Синтез Фишера–Тропша: Современное состояние и принципы создания катализаторов// *Нефтехимия.* – 1998. – №4. – С. 243–248.
55. Kravtsov A.V., Moizes O.E., Usheva N.V. and Yablonskii G.S. Kinetic model for hydrocarbon synthesis from CO and H<sub>2</sub> accounting for its Intragroup distribution.// *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1988. – v. 36. – №1 – P. 201–206.
56. Сливинский Е.В., Кузьмин А.Е., Клигер Г.А. Синтез Фишера–Тропша в суспендированном слое: принципы технологии и моделирования.// *Нефтехимия.* – 2000. – №4. – С. 243–255.
57. Эйджи К. Синтетические топлива по Фишеру–Тропшу получают широкое признание.// *Нефтегазовые технологии.* – 2007. – №6. – С. 69–70.
58. Hulet C., Clement P., Tochon P., Schweich D., Dormard N., Anfray J. Literature review on heat transfer in two and three-phase bubble columns.// *International journal of chemical reactor engineering.* – 2009. – №7
59. Носков А.С., Пармон В.Н. Каталитические технологии для расширения топливно-сырьевой базы России за счет нетрадиционных источников углеродосодержащего сырья.// *Газохимия.* июнь-июль, – 2008. – С. 20–24.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
1. МЕТОДЫ ПОСТРОЕНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....	4
1.1. Основные принципы построения кинетических моделей .....	4
1.2. Построение кинетических моделей стационарных реакций.....	6
1.3. Методы построения математических моделей .....	20
2. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ .....	26
2.1. Химические основы процесса .....	26
2.2. Технологические основы процесса каталитического риформинга ..	34
2.3. Построение математической модели процесса риформинга бензинов .....	38
3. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЦИКЛИЗАЦИИ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ.....	49
3.1. Механизм и кинетические закономерности ароматизации легких алканов на цеолитных катализаторах .....	49
3.2. Особенности технологического оформления процесса.....	57
3.3. Разработка кинетической модели ароматизации C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> алканов на высококремнистых цеолитных катализаторах .....	60
3.4. Математическая модель реактора процесса циклизации легких алканов .....	68
4. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА .....	75
4.1. Технологические основы синтеза Фишера – Тропша.....	75

4.2. Физико-химические особенности образования углеводородов в реакциях гидрирования оксида углерода .....	78
4.2.1. Механизмы роста углеводородной цепи на поверхности железных катализаторов .....	78
4.2.2. Кинетические закономерности образования углеводородов .....	81
4.3. Построения кинетической модели синтеза из СО и Н <sub>2</sub> .....	86
4.4. Математическая модель реактора с неподвижным слоем катализатора .....	95
Вопросы для самоконтроля.....	101
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	102

Учебное издание

КРАВЦОВ Анатолий Васильевич  
УШЕВА Наталья Викторовна  
МОЙЗЕС Ольга Ефимовна  
ФЕДОРОВ Анатолий Федорович

# МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Учебное пособие


Редактор *Н.Т. Синельникова*  
Компьютерная верстка *Л.А. Егорова*  
Дизайн обложки *И.О. Фамилия*

Подписано к печати 00.00.2015. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».  
Печать XEROX. Усл. печ. л. . Уч.-изд. л.  
Заказ 000-15. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
Система менеджмента качества  
Издательства Томского политехнического университета  
сертифицирована в соответствии с требованиями ISO 9001:2008



**ИЗДАТЕЛЬСТВО**  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30  
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, [www.tpu.ru](http://www.tpu.ru)