

УДК 66.011:541.128:547.211

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА КИСЛОРОДНОЙ КОНВЕРСИЕЙ МЕТАНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ NdCaCoO_4 : КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АВТОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

© 2015 г. Т. Н. Гартман, Ф. С. Советин, Е. А. Боровкова, В. Ф. Швец, Р. А. Козловский,
А. С. Локтев¹, Ю. В. Лебедев², А. Г. Дедов¹, И. И. Моисеев¹

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

¹*Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва*

²*Открытое акционерное общество “Газпром”*

E-mail: genchem@gubkin.ru

Поступила в редакцию 18.11.2014 г.

Исследована реакция кислородной конверсии метана в синтез-газ с использованием высокоселективного катализатора на основе NdCaCoO_4 , определены кинетические константы. Для определения кинетических констант на узком слое катализатора массой 0.1 г реализована модель изотермического процесса получения синтез-газа, выбраны варианты целевых функций и вычислительный алгоритм минимизации критерия рассогласования расчетных и экспериментальных данных. Проведено кинетическое моделирование процесса окислительной конверсии метана в изотермическом и автотермическом режимах, для изотермического режима установлено соответствие результатов расчетов экспериментальным данным.

Ключевые слова: синтез газ, конверсия метана, катализатор конверсии, кинетическое моделирование.

DOI: 10.7868/S0028242115040048

Повышение показателей энерго- и ресурсосбережения нефтехимических производств не представляется возможным без тщательного исследования и анализа реакторных процессов, как правило, протекающих в гетерогенно-каталитических реакторах. Решение этих задач требует кинетического моделирования реакторных процессов, при проведении которого удастся учитывать влияние основных физико-химических и технологических параметров производств и, прежде всего, влияние используемого типа конкретного катализатора. С применением кинетических моделей и результатов кинетического моделирования решаются задачи масштабирования реакторных процессов, что позволяет широко использовать их при проектировании опытных, полупромышленных и промышленных установок [1].

Для проведения кинетического моделирования каталитических реакторных процессов, необходимо решать комплекс задач, основной из которых является определение параметров кинетических моделей – структурных, связанных с механизмом реакций, и параметрических, в частности констант скоростей протекающих реакций. Задача определения кинетических констант химических реакций основного органического и

нефтехимического синтеза в настоящее время является актуальной в связи с многообразием возможностей постановки экспериментальных исследований для их нахождения, а также новым, более совершенным и современным аппаратным оформлением лабораторного оборудования и разработкой новых катализаторов [2].

Процедура решения задачи нахождения кинетических констант в адиабатическом реакторе периодического действия изложена в [3–4]. Данная процедура, применяемая для определения кинетических констант жидкофазных реакций по модели идеального смешения, не может быть применена для определения кинетических констант газофазных (или парофазных) гетерогенно-каталитических реакций, где для описания движения потока необходимо использовать модель идеального вытеснения.

Исследование кинетических закономерностей химических реакций на различных катализаторах, приведено в [2, 5–10].

В парциальном окислении метана в синтез-газ высокую эффективность и стабильность показал катализатор на основе перовскитоподобного материала NdCaCoO_4 , селективность образования синтез-газа достигала 100% при конверсии метана бо-

лее 90% [11–13]. В связи с этим актуальной является задача определения кинетических констант процесса получения синтез-газа методом кислородной конверсии на данном катализаторе.

При решении задач параметрической идентификации газофазных гетерогенно-каталитических реакций с использованием модели идеального вытеснения возникают следующие проблемы: выбор критерия идентификации (критерия рассогласования расчетных и экспериментальных данных); выбор алгоритма и параметров для решения системы дифференциальных уравнений с учетом необходимости применения в некоторых случаях специальных алгоритмов для решения жестких систем дифференциальных уравнений [14–15]; выбор методов нелинейного программирования для поиска минимума критерия идентификации [16].

Поставленные задачи требуют проведения исследования и реализации метода моделирования газофазных гетерогенно-каталитических процессов в реакторах идеального вытеснения.

Критерий рассогласования расчетных и экспериментальных имеет вид [16]:

$$S = \int_0^L \sum_{u=1}^v \sum_{i=1}^z [y_i^{\text{расч}}(l) - y_i^{\text{эксп}}(l)]^2 dl, \quad (1)$$

где y – концентрации компонентов на выходе, конверсия базового реагента или селективность, l – длина реактора.

В качестве сравнительных физических величин используются как прямые, так и косвенные расчетные и экспериментальные данные (пример прямых расчетных данных – концентрации компонентов на выходе, косвенных – конверсия базового реагента и селективности по продуктам).

Цель работы – определение кинетических констант процесса получения синтез-газа кислородной конверсией метана в лабораторном изотермическом реакторе в присутствии катализатора на основе NdCaCoO_4 и проведение кинетического моделирования данного процесса в автотермических условиях в лабораторном и в опытно-промышленных реакторах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование процесса кислородной конверсии метана в синтез-газ выполнялось с использованием лабораторной установки проточного типа с проточным дифференциальным кварцевым реактором, описанной в [11–13]. Масса катализатора, загруженного в реактор, составляла 0.1 г. Размер частиц катализатора 0.5–1 мм. Высота слоя катализатора около 1 мм.

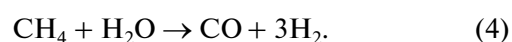
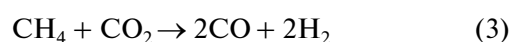
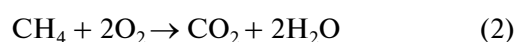
Анализ исходного газового потока сырья и газообразных продуктов реакции после установления постоянной температуры в слое катализатора

проводился методом ГХ на хроматографах ГАЛС-311 с детектором по теплопроводности.

Результаты экспериментов по окислительным превращениям метана в присутствии катализатора на основе NdCaCoO_4 , в лабораторном реакторе приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение кинетических констант процесса кислородной конверсии метана в синтез-газ. Основные допущения: 1) Химические реакции протекают в соответствии со следующей схемой [17–21]:



2) Анализ литературных источников показывает, что для адекватного описания экспериментальных данных кинетических зависимостей с применением методов регрессионного анализа достаточно использовать уравнение вида $r_j = k_j \prod_{u=1}^{z-s} c_u$ [22]. Для газофазных реакций (2)–(4) нами было принято допущение, что скорости стадий описываются уравнением $r_j = k_j p_{\text{реар.1}} p_{\text{реар.2}}$, $j = 1, 2, \dots, w$ и $k_4 = k_3 = k$, $k_2 = ak$. При этом для описания температурной зависимости константы скорости исполь-

зуется уравнение $k = e^{\frac{A-B}{T}}$ (A и B – кинетические константы реакций (2)–(4), T – абсолютная температура).

3) Горение метана прекращается, когда мольная доля кислорода становится равной 0.002.

4) Парциальные давления компонентов рассчитываются по закону Дальтона.

Принимается допущение, что при протекании первой стадии процесса – сгорания метана до полного расходования кислорода, реакция (2), протеканием реакций (3) и (4) можно пренебречь. Так как перечисленные выше реакции являются гетерогенно-каталитическими, целесообразно записывать дифференциальные уравнения изменения мольного расхода компонента по массе катализатора [23]:

$$\frac{dn_{\text{CH}_4}}{dm_{\text{кат}}} = -k_2 p_{\text{CH}_4} p_{\text{O}_2}; \quad (5)$$

$$\frac{dn_{\text{CO}_2}}{dm_{\text{кат}}} = k_2 p_{\text{CH}_4} p_{\text{O}_2}; \quad (6)$$

$$\frac{dn_{\text{O}_2}}{dm_{\text{кат}}} = -2k_2 p_{\text{CH}_4} p_{\text{O}_2}; \quad (7)$$

$$\frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dm_{\text{кат}}} = 2k_2 p_{\text{CH}_4} p_{\text{O}_2}. \quad (8)$$

Таблица 1. Результаты экспериментов по окислительным превращениям метана в присутствии катализатора на основе NdCaCoO₄, в лабораторном реакторе*

№	Мольн. соотношение CH ₄ /O ₂ , β	W, мл/г/ч	T, °C	x _{CH₄} ^{эксп.} , %**	γ ^{эксп.} , %		
					H ₂	CO	CO ₂
1	1.8	22500	889	79	59	62	17
2	1.8	22500	909	86	71	71	15
3	1.9	24107	910	93	82	85	8
4	1.9	21774	855	68	52	52	16
5	1.9	21774	885	88	80	77	11
6	2.4	20225	869	76	77	74	2
7	2.8	19708	871	84	70	82	2
8	2.9	19565	892	87	73	86	1
9	2.7	19355	872	90	71	89	1
10	2.5	19926	865	85	83	85	1
11	2.8	19636	893	79	77	78	1
12	2.7	19708	911	85	81	85	0
13	2.5	20074	923	74	68	72	2
14	2.6	20074	936	77	74	75	2
15	2.6	20074	957	78	75	77	1

* Погрешность определения $W = 2$ мл/г/ч, $T = 0.5^\circ\text{C}$, $x_{\text{CH}_4}^{\text{эксп.}}$, и выхода продуктов = 3 абс. %

** Равновесная конверсия метана в приведенных экспериментальных условиях составляет 100%

Система обыкновенных дифференциальных уравнений (5)–(8) дополняется начальными условиями:

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

Для решения системы уравнений математического описания используется метод Рунге–Кутты 4-ого порядка [14–15].

Рассчитанные мольные расходы компонентов на i -ом участке массы катализатора (там, где закончилось горение метана) – исходные данные для программы № 2 (модуля № 2).

После того, как закончится кислород, протекают реакции конверсии метана (3)–(4).

$$\frac{dn_{\text{CH}_4}}{dm_{\text{kat}}} = -k(p_{\text{CH}_4}p_{\text{CO}_2} + kp_{\text{CH}_4}p_{\text{H}_2\text{O}}); \quad (9)$$

$$\frac{dn_{\text{CO}_2}}{dm_{\text{kat}}} = -kp_{\text{CH}_4}p_{\text{CO}_2}; \quad (10)$$

$$\frac{dn_{\text{CO}}}{dm_{\text{kat}}} = k(2p_{\text{CH}_4}p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CH}_4}p_{\text{H}_2\text{O}}); \quad (11)$$

$$\frac{dn_{\text{H}_2}}{dm_{\text{kat}}} = k(2p_{\text{CH}_4}p_{\text{CO}_2} + 3p_{\text{CH}_4}p_{\text{H}_2\text{O}}); \quad (12)$$

$$\frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dm_{\text{kat}}} = -kp_{\text{CH}_4}p_{\text{H}_2\text{O}}; \quad (13)$$

$$N = n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (14)$$

Система обыкновенных дифференциальных уравнений (9)–(14) дополняется начальными условиями (I означает – модуль № I):

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

Для решения системы уравнений математического описания используется метод Рунге–Кутты 4-ого порядка, для нахождения кинетических констант минимизируются критерии рассогласования:

– прямой критерий

$$S_{\text{пр}} = \sum_{i=1}^{15} [(n_{\text{CH}_4}^{\text{расч.}} - n_{\text{CH}_4}^{\text{эксп.}})^2 + (n_{\text{CO}}^{\text{расч.}} - n_{\text{CO}}^{\text{эксп.}})^2 + \\ + (n_{\text{CO}_2}^{\text{расч.}} - n_{\text{CO}_2}^{\text{эксп.}})^2 + (n_{\text{H}_2}^{\text{расч.}} - n_{\text{H}_2}^{\text{эксп.}})^2]; \quad (15)$$

– косвенный критерий

Таблица 2. Результаты нахождения кинетических констант

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

$$S_{\text{косв.}} = \sum_{i=1}^{15} [(x_{\text{CH}_4}^{\text{расч.}} - x_{\text{CH}_4}^{\text{эксп.}})^2 + (Y_{\text{CO}}^{\text{расч.}} - Y_{\text{CO}}^{\text{эксп.}})^2 + (Y_{\text{CO}_2}^{\text{расч.}} - Y_{\text{CO}_2}^{\text{эксп.}})^2 + (Y_{\text{H}_2}^{\text{расч.}} - Y_{\text{H}_2}^{\text{эксп.}})^2] \quad (16)$$

при этом расходы компонентов в уравнении (15) целесообразно брать в ммоль/ч. Выходы CO, CO₂ и H₂ связаны с мольными расходами соотношениями:

$$Y_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{CH}_4}^{(0)}}; \quad Y_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CH}_4}^{(0)}}; \quad Y_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{2n_{\text{CH}_4}^{(0)}}.$$

Экспериментальные значения конверсии CH₄, а также экспериментальные выходы CO, CO₂ и H₂ берутся из таблицы результатов экспериментов (табл. 1). Процедура определения кинетических констант для гетерогенно-каталитических газофазных реакций изложена в работе [24]. Анализ экспериментальных данных показал, что необходимо выбрать следующие интервалы изменения кинетических констант: *A* ∈ [-1; 2]; *B* ∈ [16000; 24000]; *a* ∈ [1; 9].

Кинетические константы определены нахождением минимума критерия рассогласования (15–16) с использованием метода штрафных функций [14–15].

Определение 3-х кинетических констант реакций (2)–(4) проведено в вышеуказанных интервалах их изменения; результаты приведены в табл. 2.

В процессе выполнения многократных расчетных исследований было установлено, что в критерий рассогласования целесообразно включать косвенные расчетные и экспериментальные данные (конверсии базовых реагентов и выходы некоторых продуктов) и минимизировать уравнение (16).

Установлено, что для решения задачи кинетического моделирования процесса кислородной конверсии метана в синтез-газ целесообразно использовать следующие кинетические константы – *A* = 1.76, *B* = 17075 и *a* = 1.18 (косвенный критерий рассогласования – *S* = 6586).

Результаты кинетического моделирования процесса получения синтез-газа в лабораторном реак-

Таблица 3. Сравнение результатов расчета свойств выходного потока лабораторного реактора (для экспериментальной точки № 6) табл. 1 с экспериментальными значениями

Свойство потока	Значения		
P , кПа	100		
t , °C	869		
G , г/ч	1.87		
	На входе	На выходе	
ω	Расчетные данные	Расчетные данные	Экспериментальные данные
CH ₄	0.55	0.14	0.13
CO ₂	0	0.04	0.03
CO	0	0.69	0.71
H ₂	0	0.1	0.11
O ₂	0.45	0	0
H ₂ O	0	0.03	0.02
$x_{CH_4}^{расч.}$, %	74.55		

торе в изотермическом режиме (массовые доли компонентов на выходе из лабораторного реактора для экспериментальной точки № 6 табл. 1 приведены в табл. 3).

Изменения концентраций компонентов по массе катализатора, так называемые профили концентраций при найденных кинетических константах, приведены на рис. 1.

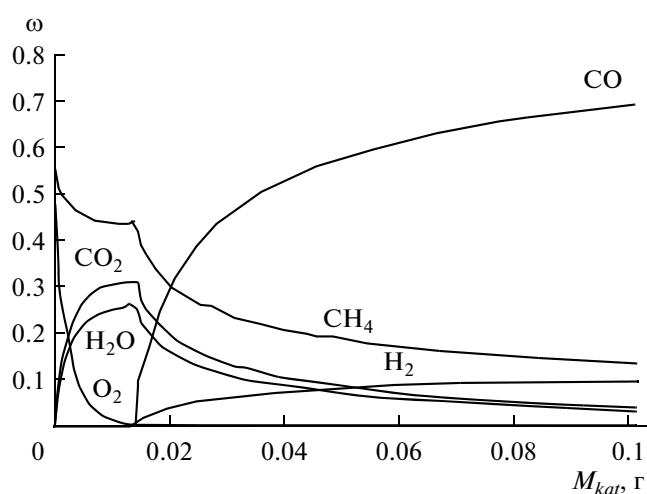


Рис. 1. Изменение массовых долей компонентов по длине реактора (по массе катализатора) для экспериментальной точки № 6 табл. 1.

Исследование метода математического моделирования и нахождения кинетических констант показало удовлетворительную сходимость, как с вычислительной точки зрения, так и с позиции совпадения расчетных и экспериментальных данных.

Построение кинетической модели процесса кислородной конверсии метана в синтез-газ в автотермическом режиме на тонком слое катализатора. В последнее время задачи ресурсосбережения на химических и нефтехимических производствах являются одними из важнейших в химической технологии, поэтому, многие процессы, по возможности, стараются проводить в автотермических режимах. Автотермический процесс получения синтез-газа был разработан компанией Haldor Topsøe [25].

Кинетическое моделирование данного процесса необходимо для его исследования с целью последующего включения разработки в модель технологической схемы опытной (лабораторной, полупромышленной или промышленной) установки получения синтез-газа в процессе подготовки исходных данных для проектирования проектов химических производств. При этом исходные данные (температура, давление и состав входного потока) для кинетического моделирования данного процесса в автотермическом режиме должны быть максимально приближены к реальным промышленным условиям. При решении указанной задачи требуется учитывать тепловые эффекты всех протекающих реакций. Температура на входе в автотермический реактор (лабораторный и/или опытный) не должна превышать температуру воспламенения смеси “метан-кислород”.

Уравнения (5)–(8) дополняются уравнением теплового баланса. Тепловой баланс на тонком слое катализатора может быть представлен моделью идеального смешения [26]:

$$N^{(0)}c_p^{(0)}T^{(0)} - Nc_{pI}^{cp}T + M_{kat}^I\Delta q_{cpI}^R + Q_{гор} = 0, \quad (17)$$

где M_{kat}^I — часть массы катализатора, на которой протекает экзотермическая реакция (2) — горение метана.

По уравнению теплового баланса определяется тепло, которое отводится из зоны протекания экзотермической реакции (2) $Q_I = Nc_p^{cp}T - N^{(0)}c_p^{(0)}T^{(0)} - M_{kat}^I\Delta q_{cpI}^R$, и передается для проведения эндотермических реакций (3) и (4) $Q_{II} = -Q_I$. Тепловыми потерями через стенки реактора и по стенкам мы пренебрегаем.

Расчетная температура T в реакторе определяется решением уравнения теплового баланса для зоны конверсии метана $N^{(0)}c_{pI}^{cp}T - Nc_{pII}^{cp}T + (M_{kat} - M_{kat}^I)\Delta q_{cpII}^R + Q_{II} = 0$.

Алгоритм расчета автотермических процессов на тонком слое катализатора и его реализация для рас-

чета опытного реактора получения синтез-газа изложены в работе [27]. Решение задач включения модели реактора кислородной конверсии метана в модель промышленной технологической схемы получения синтез-газа приведено в работе [28].

Результаты кинетического моделирования процесса получения синтез-газа из метана кислородной конверсией при 0.1 г катализатора (лабораторный реактор) и при 1000 г катализатора (опытный реактор) приведены в табл. 4 и 5 (массовые доли на выходе из реактора являются расчетными). Профили концентраций приведены на рис. 2 и 3.

Сравнением результатов расчетов лабораторного реактора в изотермическом режиме (табл. 3 и рис. 1) с результатами расчета лабораторного и опытного реактора в автотермических режимах (табл. 4–5, рис. 2–3) установлено, что конверсия метана и расчетная температура в автотермическом режиме меньше, в сравнении с конверсией и табличной температурой (табл. 1) в изотермическим лабораторным реактором. Это объясняется тем, что температура на входе в автотермический реактор (лабораторный и опытный) ниже температуры на входе в изотермический лабораторный реактор (при экспериментах на лабораторном реакторе измеряется температура только в слое катализатора, который помещен в электропечь), что связано с тем, что температура на входе в реактор лабораторной, опытной полупромышленной и/или промышленной установки не должна превышать температуру воспламенения смеси “метан-кислород” (температура воспламенения смеси “метан-кислород” в интервале 537–545°C) [29]. Последнее указанное обстоятельство является важным при разработке модели опытной (лабораторной, полупромышленной и/или промышленной) технологической схемы получения синтез-газа в процессе подготовки исходных данных при проектировании химических производств.

Таким образом, в результате исследования были определены кинетические константы процесса получения синтез-газа кислородной конверсией метана в присутствии катализатора на основе NdCaCoO_4 . Проведено кинетическое моделирование данного процесса в изотермических и автотермических режимах в лабораторном реакторе – 0.1 г катализатора, и опытном реакторе – 1000 г катализатора.

Отличительные особенности предлагаемого метода идентификации: 1) квазигомогенное описание процессов на катализаторе; 2) при моделировании процесса окислительной конверсии метана в автотермическом режиме температура в зоне протекания экзотермической реакции равна температуре в зоне протекания эндотермических реакций, что возможно из-за тонкого слоя катализатора; 3) тепло, отводимое из зоны протекания экзотермической реакции, полностью передается в

Таблица 4. Результаты кинетического моделирования процесса получения синтез-газа из метана кислородной конверсией (0.1 г катализатора, лабораторный реактор)

Свойство потока		
P , кПа	100	
$t^{(0)}$, °C	489	
$t^{\text{расч.}}$, °C	827	
G , г/ч	1.87	
ω	На входе	На выходе
CH_4	0.55	0.21
CO_2	0	0.11
CO	0	0.52
H_2	0	0.08
O_2	0.45	0
H_2O	0	0.08
$Q_{\text{гор.}}$, Дж/ч	–7.27	
$x_{\text{CH}_4}^{\text{расч.}}$, %	61.82	

Таблица 5. Результаты кинетического моделирования процесса получения синтез-газа из метана кислородной конверсией при загрузке 1000 г катализатора (опытный реактор)

Свойство потока		
P , кПа	100	
$t^{(0)}$, °C	489	
$t^{\text{расч.}}$, °C	827	
G , г/ч	17161	
ω	На входе	На выходе
CH_4	0.55	0.21
CO_2	0	0.11
CO	0	0.52
H_2	0	0.08
O_2	0.45	0
H_2O	0	0.08
$Q_{\text{гор.}}$, Дж/ч	–77282	
$x_{\text{CH}_4}^{\text{расч.}}$, %	61.82	

зону протекания эндотермических реакций; 4) компонентные балансы уравнений математического описания в зонах экзотермической реакции и эндотермических реакций описываются моделями идеального вытеснения, а тепловые балансы – моделями идеального смешения.

Путем сравнения результатов расчетных исследований установлено, что тенденции измене-

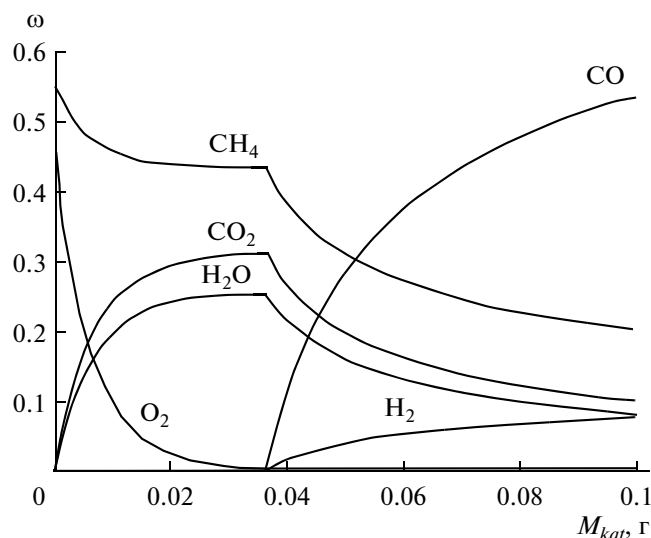


Рис. 2. Изменение массовых долей компонентов по длине реактора (по массе катализатора 0.1 г – лабораторный реактор).

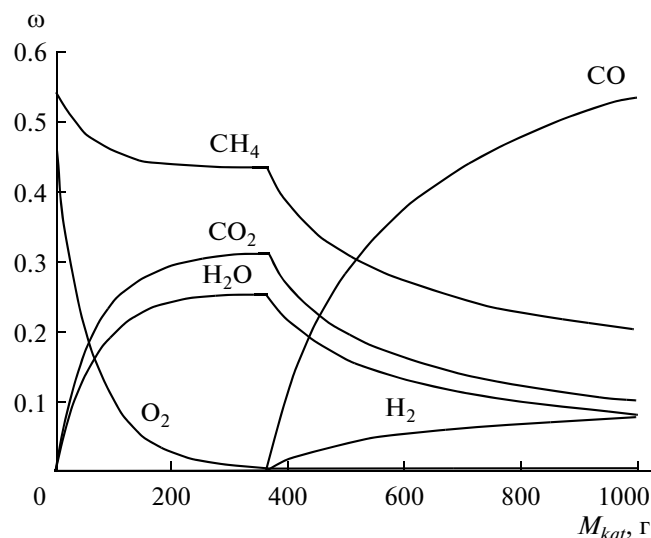


Рис. 3. Изменение массовых долей компонентов по длине реактора (по массе катализатора 1000 г – опытный реактор).

ния концентраций компонентов по массе катализатора для лабораторного и опытного реакторов в автотермических режимах такие же, как и в лабораторном реакторе в изотермическом режиме.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках выполнения базовой части государственного задания “Организация проведения научных исследований”, анкета № 1422 и проектной части государственного задания в сфере научной деятельности № 4.306.2014/К, а также ОАО “Газпром”, РФФИ (грант 13-03-00381) и Российского научного фонда (проект 14-13-01007).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

При определении кинетических констант и проведении математического моделирования нами использованы следующие обозначения и индексы:

a, A, B – кинетические константы (коэффициенты кинетических уравнений); β – мольное соотношение метан/кислород; c_p – теплоемкость, кДж/(кмоль К); G – массовый расход, г/ч, кг/ч; g – локальная скорость компонента в потоке, кмоль/(г кат ч); k – константа скорости реакции 1/(кПа ч); l – длина реактора, м; m – координата массы катализатора; M – масса катализатора, г; N – общий мольный расход, кмоль/ч; n – мольный расход компонента, ммоль/ч, моль/ч, кмоль/ч; P – парциальное давление, кПа; Q – тепловая нагрузка, Дж/ч, кДж/ч; S – критерий рассогласования; T – температура, К; t – температура, °С; r – скорость реакции, кмоль/(г кат ч); x – конверсия, %; Y – выход, %; W – объемный расход входного потока, отнесенный к 1 г кат, мл/(г кат ч); w – количество

реакций; Δq – локальная интенсивность источника тепла, кДж/(г кат ч); ω – массовая доля компонента.

Используемые индексы: (0) – начальное значение на входе; I – зона протекания экзотермических реакций; II – зона протекания эндотермических реакций; i – номер компонента; j – номер стадии; kat – катализатор; z – количество компонентов; s – количество реагентов; u – номер реагента; v – количество экспериментальных точек; w – количество реакций; R – реакция; косв – косвенный; пр – прямой; расч. – расчетное значение; эксп. – экспериментальное значение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Островский Г.М., Волин Ю.М.* // Теор. основы хим. технологии. 2006. Т. 40. № 3. С. 302.
2. *Gartman T.N., Sovetin F.S., Proskuro E.A., Shvets V.F., Kozlovskiy R.A., Suchkov Y.P., Sapunov V.N., Loktev A.S., Levchenko D.A., Dedov A.G.* // Chem. Engineer. Transactions. 2014. V. 39. P. 1009.
3. *Chemstations Inc.*, User guide. Texas. 1998. 210 p.
4. *Гартман Т.Н., Советин Ф.С., Новикова Д.К.* // Теорет. основы хим. технологии. 2009. Т. 43. № 6. С. 702.
5. *Balaev A.V., Grigor'eva N.F., Khazipova A.N., Kutepov B.I., Dzhemilev U.M.* // Petrol. Chemistry. 2012. V. 52. № 6. P. 426.
6. *Новичкова А.В., Масков Д.Ф., Бобренёва Ю.О., Губайдуллин И.М.* // Башкирский хим. журнал. 2013. Т. 20. № 3. С. 63.
7. *Масков Д.Ф., Губайдуллин И.М.* // Вестник Омского ун-та. 2012. № 2 (64). С. 182.
8. *Неуен Т.Х., Лефедова О.В., Меркин А.А.* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 4. С. 590.

9. Поварова Е.И., Пылинина А.И., Михайленко И.И. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 4. С. 579.
10. Галактионова Л.В., Аркатова Л.А., Курина Л.Н., Горбунова Е.И., Белоусова В.Н., Найбороденко Ю.С., Касацкий Н.Г., Голобоков Н.Н. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 2. С. 271.
11. Dedov A.G., Loktev A.S., Komissarenko D.A., Mazo G.N., Shlyakhtin O.A., Parkhomenko K.V., Kiennemann A.A., Roger A.C., Ishmurzin A.V., Moiseev I.I. // Applied Catalysis A: General. 2015. V. 489. P. 140.
12. Дедов А.Г., Локтев А.С., Мазо Г.Н., Леонова Л.С., Комисаренко Д.А., Мамаев Ю.А., Калужских М.С., Шляхтин О.А., Кузнецова Е.П., Карташева М.Н., Моисеев И.И. // ДАН. 2011. Т. 441. № 5. С. 635.
13. Дедов А.Г., Комисаренко Д.А., Локтев А.С., Мазо Г.Н., Шляхтин О.А., Пархоменко К.В., Проскоченко К.А., Моисеев И.И. // Хим. технология. 2013. № 12. С. 716.
14. Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов. М.: Академкнига. 2008. 415 с.
15. Формалиев В.С., Ревизников Д.Л. Численные методы. М.: Физматлит. 2006. 400 с.
16. Розенброк Х., Стори С. Вычислительные методы для инженеров-химиков. / Пер. с англ. Авдеева Б.М., Ковачина Ю.В., Левицкого В.Н. М.: Мир. 1968. 444 с.
17. Sister V.G., Bogdanov V. A., Kolbanovskii Y. A. // Petrol. Chemistry. 2005. V. 45. № 6. P. 407.
18. Serdyukov S.I., Karpov I.I., Bel'nov V.K., Levchenko S.L., Safonov M.S., Drobakha G.S. // Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 6. P. 418.
19. Крылов О.В., Арутюнов В.С. Окислительные превращения метана: М.: Наука. 1998. 361 с.
20. Деревич И.В., Ермолаев В.С., Крылова А.Ю., Перхушков В.А. // Теорет. основы хим. технологии. 2006. Т. 40. № 2. С. 199.
21. Гартман Т.Н., Советин Ф.С., Новикова Д.К. // Хим. промышленность сегодня. 2012. № 3. С. 45.
22. Данов С.М., Колесников В.А., Есипович А.Л. // Журн. прикладной химии. 2010. Т. 83. № 1. С. 170.
23. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швеиц В.Ф. Теория хим. процессов основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия. 1984. С. 376.
24. Гартман Т.Н., Проскуро Е.А., Советин Ф.С. // Усп. в химии и хим. технологии. 2013. Т. 27. № 8 (148). С. 134.
25. Topsøe H. A/S and Societe Belge de L'Azote // Hydrocarbon Processing. 1988. V. 67. № 4. P. 77.
26. Дедов А.Г., Махлин В.А., Подлесная М.В., Зыскин А.Г., Локтев А.С., Тюняев А.А., Нипан Г.Д., Кольцова Т.Н., Кецко В.А., Карташева М.Н., Моисеев И.И. // Теорет. основы хим. технологии. 2010. Т. 44. № 1. С. 3.
27. Гартман Т.Н., Советин Ф.С., Проскуро Е.А., Швеиц В.Ф., Козловский Р.А., Сучков Ю.П., Сапунов В.Н., Локтев А.С., Дедов А.Г. // Теорет. основы хим. технологии. 2014. Т. 48. № 3. С. 294.
28. Басос А.Г., Проскуро Е.А., Сафонова В.Д. // Усп. в химии и хим. технологии. 2014. Т. 28. № 2 (151). С. 28.
29. Басниев К.С. Энциклопедия газовой промышленности. М.: Квант, 1994. 884 С.