

УДК 661.961.6:66.091:547.261

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ТРУБЧАТОГО РЕАКТОРА С РАДИАЛЬНЫМ ПОТОКОМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНОЛА ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА

© 2018 г. М. Farsi

Department of Chemical Engineering, School of Chemical and Petroleum Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran

E-mail: farsi@shirazu.ac.ir

Поступила в редакцию 02.02.2017 г.

Данное исследование сфокусировано на моделировании и оптимизации трубчатого реактора с радиальным потоком для синтеза метанола из синтез-газа в стационарных условиях. Для прогнозирования эффективности предлагаемой конфигурации радиального потока разработана гетерогенная одномерная модель, основывающаяся на материальном и энергетическом балансах. Для верификации разработанной модели результаты моделирования типового реактора Lurgi сравниваются с имеющимися промышленными данными. На стадии оптимизации производительность синтеза метанола максимизируется с использованием в качестве независимых переменных температуры входа, температуры на боковой стенке реактора в контуре охлаждения и давления на входе по методике генетического алгоритма. Далее производительность реактора с радиальным потоком после оптимизации сравнивается с традиционной конфигурацией радиального потока. Сравнение эффективности реакторов с оптимизированным радиальным потоком, типичными радиальным и осевым потоками показывает приемлемое повышение конверсии синтез-газа в метанол и снижение перепада давления в оптимизированном реакторе с радиальным потоком.

Ключевые слова: метанол, реактор с радиальным потоком, моделирование, оптимизация, генетический алгоритм.

DOI: 10.1134/S0028242118050040

Метанол как простейший спирт при нормальных условиях представляет собой легко летучую, легковоспламеняющуюся, бесцветную жидкость. Он образует взрывоопасную смесь с воздухом и горит неярким пламенем. Метанол является альтернативным топливом для двигателей внутреннего сгорания как в сочетании с бензином, так и сам по себе. Его можно превратить в этилен и пропилен через процесс “метанол-в-олефины”. Метанол может быть получен на основе различного сырья, такого, как природный газ, уголь, биомасса и нефть. В настоящее время большая часть метанола производится путем каталитической конверсии природного газа. Различные варианты технологии производства метанола из природного газа были разработаны компаниями ICI, Lurgi, Mitsubishi и Topsøe. В технологии ICI реактор синтеза метанола содержит несколько слоев катализатора и горячий реагент смешивается с холодным синтез-газом (квенчинг) между слоями катализатора с целью снижения температуры в реакторе. В технологии Лурги метанол получают в трубчатом реакторе с “рубашкой”, а тепло реакции отводится из реакционной зоны цир-

кулирующей кипящей водой. Хотя технологии ICI присуща более низкая конверсия синтез-газа в метанол по сравнению с технологией Lurgi, основным преимуществом ICI является простота конструкции и сборки реактора с квенчингом. Технология Mitsubishi – еще один способ синтеза метанола, но он привлек меньшее внимание [1].

В литературе известно несколько исследований, посвященных промышленному получению метанола. Грааф и др. моделировали промышленный реактор синтеза метанола, учитывая сопротивление массопереносу в гранулах катализатора [2]. Они показали, что размер катализатора обуславливает внутрочастичное торможение диффузии и использовали модель запыленного газа для исследования внутреннего торможения массопереноса в катализаторе. Ловик и др. моделировали реактор синтеза метанола типа Lurgi и оптимизировали условия процесса для увеличения производительности по метанолу с учетом долговременной дезактивации катализатора [3]. Кордабади и Джаханмири смоделировали и оптимизировали реактор метанола для повышения производи-

тельности по метанолу в стационарном состоянии [4]. Маненти и др. представили хороший обзор, касающийся математических моделей, разработанных для описания реактора синтеза метанола [5]. Фарси и Джаханмири сосредоточились на моделировании и оптимизации производства метанола в реакторе с двойной мембраной [6]. Генетический алгоритм как простая стратегия эволюции использовался для максимизации производственных мощностей получения метанола. Данная конфигурация увеличила производство метанола примерно на 13.2% по сравнению с промышленным метанольным реактором. Фуад и др. провели оптимизацию реактора метанола на основе стратегии “расчет–оптимизация процесса” с учетом дезактивации катализатора [7]. Результаты моделирования показали, что данная стратегия способна отследить теоретический оптимальный профиль.

В промышленных установках и химических реакторах в особенности перепад давления является основной проблемой, ограничивающей производительность процесса. Сферические и трубчатые реактора с радиальным потоком характеризуются пониженным перепадом давления по сравнению с типичными реакторами с осевым потоком. Из-за сниженного перепада давления в конфигурациях радиального потока могут применяться гранулы катализатора меньшего размера, с увеличенным коэффициентом эффективности и повышенным мольным расходом потока сырья. Хартиг и Кейл изучали производство метанола в сферическом реакторе [8]. Они пришли к выводу, что сферические реакторы привлекательнее по причине высокой производительности и низких материальных затрат. Рахимпур и др. моделировали и оптимизировали синтез метанола в многоступенчатых сферических реакторах [9]. Результаты моделирования показали работоспособность двухступенчатых сферических реакторов по сравнению с другими альтернативами, такими как одноступенчатые, трехступенчатые сферические и типичные трубчатые реакторы.

В настоящем исследовании предлагается использовать трубчатый реактор с радиальным потоком в качестве замены для реактора типа Lurgi с осевым потоком для получения метанола из синтез-газа. Соответственно, исследование ориентировано на моделирование и оптимизацию предлагаемого трубчатого реактора с радиальным потоком для получения метанола в условиях стационарного состояния. Для проверки точности предложенной модели и рассмотренных допущений, результаты моделирования общепринятого реактора типа Lurgi сопоставляются с промышленными данными. Далее, рассмотренный трубчатый реактор с радиальным потоком моде-

лируется в гетерогенном варианте, а условия процесса оптимизируются для повышения производительности метанола.

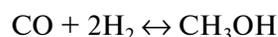
ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

Типичный реактор синтеза метанола. В настоящее время основная доля метанола производится на основе природного газа в каталитическом процессе. В данном процессе метан смешивается с паром и превращается в монооксид углерода и водород в реакторе риформинга. Затем полученный оксид углерода и водород реагируют с образованием смеси метанола и воды в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Данный реактор представляет собой вертикальный трубчатый теплообменник с “рубашкой”, в котором трубки заполнены катализатором $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и обтекаются кипящей водой. Тепло реакций передается в насыщенную воду, в результате чего образуется насыщенный пар. Далее, после удаления неконденсирующихся газов из метанола-сырца путем флэш-сепарации, метанол-сырец направляют на дистилляцию для получения метанола-ректификата. Основные характеристики реактора Lurgi, катализатора и сырья приведены в табл. 1 [10].

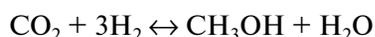
Трубчатый реактор с радиальным потоком. На рис. 1 показана принципиальная схема трубчатого реактора с радиальным потоком для получения метанола. Предлагаемая система состоит из двух концентрических цилиндрических сосудов с перфорацией, где поток сырья вводится из внешней трубки и движется в радиальном направлении. В пространстве между сосудами находится несколько трубок. Со стороны оболочки производится заполнение гранулами катализатора $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, и реакции протекают на поверхности катализатора. В целом, для отвода тепла из зоны реакции кипящая вода циркулирует в трубах с образованием насыщенного пара. Отвод тепла из реакционной зоны может увеличить равновесную конверсию, особенно в зоне выхода из реактора.

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ

Как правило, метанол синтезируется гидрированием CO и CO_2 в сочетании с обратной реакцией конверсии водяного газа:



$$\Delta H_{298} = -90.55 \text{ кДж кмоль}^{-1}$$



$$\Delta H_{298} = -49.43 \text{ кДж кмоль}^{-1}$$



$$\Delta H_{298} = +41.12 \text{ кДж кмоль}^{-1}$$

В настоящей работе кинетические уравнения были выбраны из литературных источников [11, 12]. Выражения для скоростей гидрирования CO, CO₂ и обратной реакции водяного газа следующие:

$$r_1 = \frac{k_1 K_{CO} (f_{CO} f_{H_2}^{3/2} - f_{CH_3OH} / (f_{H_2}^{3/2} K_{P_1}))}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2}) (f_{H_2}^{1/2} + (K_{H_2}^{-1/2} K_{H_2O} f_{H_2O}))},$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_{CO_2} (f_{CO_2} f_{H_2}^{3/2} - f_{H_2O} f_{CH_3OH} / (f_{H_2}^{3/2} K_{P_2}))}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2}) (f_{H_2}^{1/2} + (K_{H_2}^{-1/2} K_{H_2O} f_{H_2O}))},$$

$$r_3 = \frac{k_3 K_{CO_2} (f_{CO_2} f_{H_2} - f_{H_2O} f_{CO} / K_{P_3})}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2}) (f_{H_2}^{1/2} + (K_{H_2}^{-1/2} K_{H_2O} f_{H_2O}))}.$$

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

В данном разделе разработана одномерная гетерогенная модель для описания предлагаемого трубчатого реактора с радиальным потоком, в которой сделаны следующие допущения:

- пренебрежение радиальной диффузией массы и энергии;
- газовая смесь является идеальным газом;
- предполагается, что поток соответствует режиму идеального вытеснения;
- сечение гранулы катализатора принимается сплошным.

В соответствии с данными предположениями массовые и энергетические балансы для газовой фазы в реакционной зоне выражаются так:

$$\left(-u_g \frac{dC_i^g}{dr} - C_i^g \frac{du_g}{dr} - \frac{u_g C_i^g}{r} \right) - a_v k_{gi} (C_i^g - C_i^s) = 0,$$

$$-C_p \left(u_g C_i \frac{dT^g}{dr} - u_g T^g \frac{dC_i}{dr} - C_i^g T^g \frac{du_g}{dr} - \frac{u_g C_i T^g}{r} \right) - a_v h_f (T^g - T^s) + \frac{UA_h}{2\pi r L} (T_c - T^g) = 0.$$

Балансы массы и энергии для твердой фазы выражаются так:

$$a_v k_{gi} (C_i^g - C_i^s) + \rho_B \sum_{i=1}^N a \eta r_i = 0,$$

$$a_v h_f (T^g - T^s) + \rho_B \sum_{i=1}^N a \eta r_i (-\Delta H_i) = 0.$$

Таблица 1. Опорные характеристики реактора, катализатора и входящего потока

Параметр	Значение
Состав входящего потока, мол. %	
H ₂	65.9
CO	4.6
CO ₂	9.4
N ₂	9.3
H ₂ O	0.04
CH ₃ OH	0.5
CH ₄	10.26
Суммарный мольный поток, моль с ⁻¹	1895.7
Температура на входе, К	503
Давление на входе, бар	76.98
Гранулы катализатора	
Плотность, кг м ⁻³	1770
Диаметр гранулы, м	5.47 × 10 ⁻³
Удельная поверхность, м ² м ⁻³	626.98
Реактор	
Число трубок	2962
Длина реактора, м	7.022
Порозность слоя	0.39
Внутренний диаметр трубки, м	3.8 × 10 ⁻²
Внешний диаметр трубки, м	4.3 × 10 ⁻²
Загрузка катализатора, т	25

Из-за изменений общего числа молей в ходе реакций в разработанной модели рассматривается общее уравнение мольного баланса. Общий мольный баланс выражается следующим образом:

$$\left(-u_g \frac{dC_i^g}{dr} - C_i^g \frac{du_g}{dr} - \frac{u_g C_i^g}{r} \right) + \rho_B \sum_{j=1}^3 \sum_{i=1}^N a \eta_i r_{i,j} = 0.$$

В данных уравнениях фактор эффективности η определяется как отношение фактической скорости реакции в присутствии внутреннего массопереноса к теоретической скорости реакции в отсутствие массопереноса. Перепад давления по

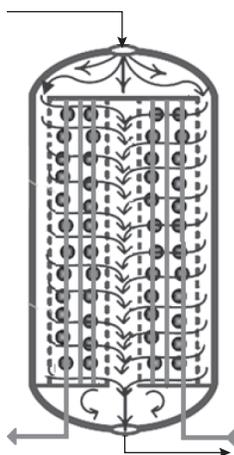


Рис. 1. Предлагаемая схема трубчатого реактора с радиальным потоком.

слою рассчитывается на основе уравнения Галл-маджа [13]:

$$f = \frac{150(1-\varepsilon)^2}{\text{Re} \varepsilon^3} + \frac{4.2(1-\varepsilon)^{1.166}}{\text{Re}^{1/6} \varepsilon^3},$$

$$\frac{dP}{dr} = f \frac{u_g^2 \rho}{D_p}.$$

Вспомогательные уравнения. В гетерогенных моделях учтены сопротивления массо- и теплопереноса между твердой и газовой фазами и градиенты тепла и массы в сечении катализатора. В данном исследовании выбраны точные и достоверные корреляции для оценки тепловых и физических свойств компонентов и их смеси по ходу реактора, таких, как вязкость, диффузия, теплоемкость и теплопроводность. Рассматриваемые корреляции для расчета тепловых и физических свойств и коэффициентов переноса представлены в табл. 2.

ПРОБЛЕМА ОПТИМИЗАЦИИ

Генетический алгоритм. Как правило, градиентные методы оптимизации страдают от “застревания” в окрестностях локального экстремума и не гарантируют глобального экстремума функций. Генетический алгоритм (ГА) – метод адаптивного эвристического поиска, основанный на элементах эволюционной биологии, таких, как мутация, отбор и кроссовер, предназначенный для нахождения глобального оптимума сложных функций [18, 19]. Отправная точка ГА – выбор популяционного набора в подходящей области, содержащей в качестве хромосомы набор

Таблица 2. Используемые корреляции для физических свойств, коэффициентов массо- и теплопереноса

Параметр	Уравнение
Теплоемкость смеси	$C_{pm} = \sum y_i C_{p,i}$
Вязкость реакционных смесей	$\mu_m = \frac{\sum y_i \mu_i M_{w,i}^{0.5}}{\sum y_i M_{w,i}^{0.5}}$
Коэффициент массопереноса газ–твердая фаза [14]	$k_{gi} = 1.17 \text{Re}^{-0.42} \text{Sc}_i^{-0.67} u_g$
Коэффициент массопереноса диффузией в смеси [15]	$D_{im} = \frac{1 - y_i}{\sum_{j \neq i} \frac{y_j}{D_{ij}}}$
Бинарный коэффициент массопереноса диффузией [16]	$D_{ij} = \frac{10^{-7} T^{3/2} \sqrt{1/M_i + 1/M_j}}{P(v_{ci}^{3/2} + v_{cj}^{2/3})^2}$
Коэффициент теплопереноса между газовой фазой и стенкой реактора [17]	$h = 0.023 \left(\frac{k}{D} \right) \text{Re}^{0.8} \text{Pr}^{0.33}$

разупорядоченных последовательностей генов. В каждом поколении геномы оцениваются функцией приспособленности. Чтобы сформировать новую популяцию в следующем поколении, определенные геномы отбираются, основываясь на функции приспособленности. Кроме того, некоторое количество новых особей генерируется методами кроссовера и мутаций. Кроссовер сочетает два родительских генома для формирования новых геномов-потомков. Посредством мутации, некоторые последовательности особи меняются случайным образом. На практике после соответствующих генераций модифицированная популяция смещается к возможному решению. Основные этапы ГА:

- инициализация и случайно инициализированная популяция
- повторение
- оценка, исходя из цели и пригодности
- применение генетических операторов (отбор, кроссовер, мутация)
- критерии остановки

Размер популяции и количество поколений устанавливаются равными 100 и 200 соответственно.

Целевая функция и ограничения. В настоящем исследовании в качестве целевой функции рассматривается производительность по метанолу. Поскольку температура оказывает значительное влияние на кинетику реакции и равновесную конверсию, температурный режим является главным ключом к оптимальному функционированию реакторов. В данном разделе в приложении к оптимизации рассматриваются три определяющие переменные, именно: температура сырья на входе, температура на боковой стенке реактора в контуре охлаждения и давление на входе. При высоких температурах катализатор дезактивируется, поэтому для входной температуры, где наблюдается экзотермика, выбрана верхняя граница 545 К [3]. Ограничения определяющих переменных: $T_c < 545$ К, $T_{охл} < 545$ К, $P_c < 80$ бар.

Кроме того, еще одно ограничение по температуре принимается в радиальном направлении реактора и вводится в оптимизационную задачу с целью избежать термической дезактивации катализатора: $T < 545$ К.

Метод штрафа – это определенный класс алгоритмов для решения задач ограниченной оптимизации. В этом методе проблема с ограничениями преобразуется в эквивалентную проблему без ограничений, поэтому решение новой задачи идеально сходится к решению исходной задачи.

Таблица 3. Результаты моделирования и данные для промышленного реактора

Состав, мол. %	Вход реактора	Выход реактора	
		модель	промышл. данные
CO ₂	2.048	1.045	1.032
CO	3.118	0.946	0.932
H ₂	77.87	75.802	75.12
CH ₃ OH	0.407	4.057	4.008

ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ

Управляющие уравнения для стационарного состояния сочетаются с кинетическими и вспомогательными уравнениями и генерируется система нелинейных алгебраических обыкновенных дифференциальных уравнений. Эта система уравнений решается с помощью метода Рунге–Кутты 4-го порядка – эффективного и простого численного метода решения обыкновенных дифференциальных уравнений. Данный метод формулируется следующим образом:

$$y_{n+1} = y_n + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4),$$

$$k_1 = f(x_n, y_n),$$

$$k_2 = f\left(x_n + \frac{1}{2}h, y_n + \frac{h}{2}k_1\right),$$

$$k_3 = f\left(x_n + \frac{1}{2}h, y_n + \frac{h}{2}k_2\right),$$

$$k_4 = f(x_n + h, y_n + hk_2).$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проверка модели. Основные цели данного исследования – моделирование и оптимизация трубчатого реактора с радиальным потоком для получения метанола и сравнение эффективности работы реакторов с радиальным и аксиальным потоками. В рассматриваемом трубчатом реакторе с радиальным потоком диаметр внутренних и наружных труб составляет 3.7 и 1.2 м. В отношении синтеза метанола модель верифицирована в сопоставлении с промышленными данными [8]. В табл. 3 представлено сравнение результатов моделирования и имеющихся промышленных дан-

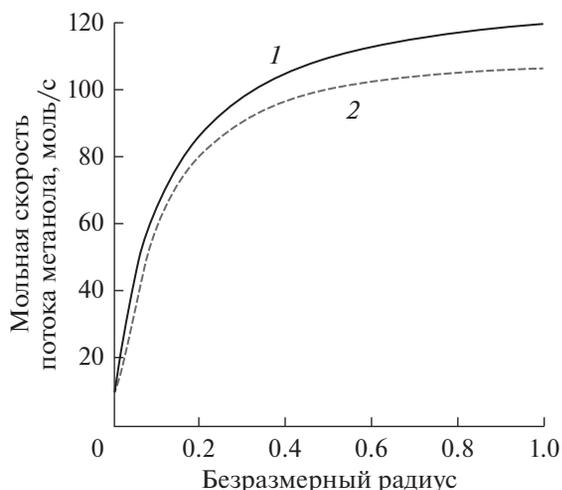
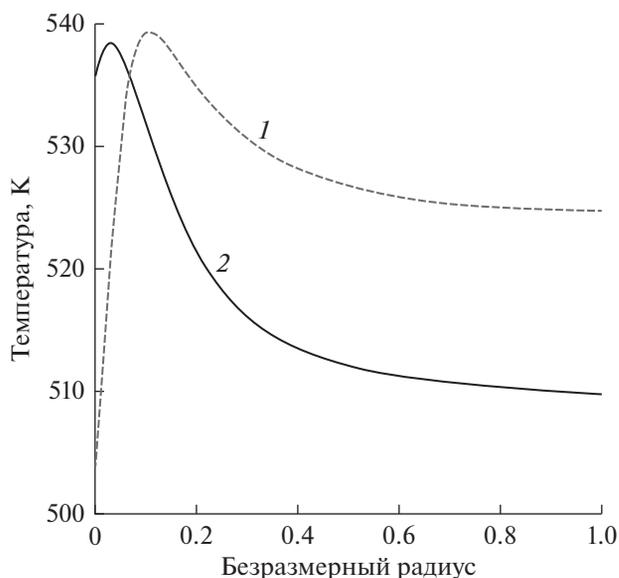
Таблица 4. Сопоставление оптимизированных и типичных процессов

	Оптимизированный радиальный поток	Неоптимизированный радиальный поток	Типичный осевой поток
Температура на входе, К	535.53	503	503
Температура охлаждения, К	508.67	524	524
Давление на входе, атм	80.00	76.98	76.98
Метанол, т год ⁻¹	320.9	286.1	283.5
Перепад давления, атм	0.14	0.14	1.12

ных. Обнаруживается, что результаты моделирования типичного реактора Lurgi с аксиальным потоком хорошо согласуются с промышленными данными при тех же условиях процесса.

Результаты моделирования. С теоретической точки зрения, в реакторах с неподвижным слоем в случае обратимых экзотермических реакций существует оптимальный температурный режим, что увеличивает производительность и срок службы катализатора. В настоящей работе моделируется трубчатый реактор с радиальным потоком, а оптимальные температура на входе, температура охлаждения и давление на входе определяются по генетическому алгоритму. Затем анализируется производительность процесса при оптимальных условиях, и вычисляются прогнозируемые молярные скорости потока и температурные профили. В табл. 4 представлены результаты моделирования оптимизированных и ти-

пичных процессов с радиальными и осевыми потоками в стационарном состоянии. Хотя производительность метанола в типичных трубчатых реакторах с радиальным и осевым потоками составляет 286.1 и 283.5 т год⁻¹, производство метанола в оптимизированном трубчатом реакторе с радиальным потоком составляет около 320.9 т год⁻¹. Согласно результатам моделирования производительность метанола повышается примерно на 13.2% в оптимизированном реакторе с радиальным потоком по сравнению с типичным реактором с осевым потоком. Высокая температура на входе и снижение температуры по длине реактора повышают производительность в экзотермических обратимых реакциях. Таким об-

**Рис. 2.** Профили молярного потока метанола в реакторах: 1 — обычном; 2 — оптимизированном.**Рис. 3.** Температурные профили в оптимизированном (2) и обычном (1) реакторах с радиальными потоками.

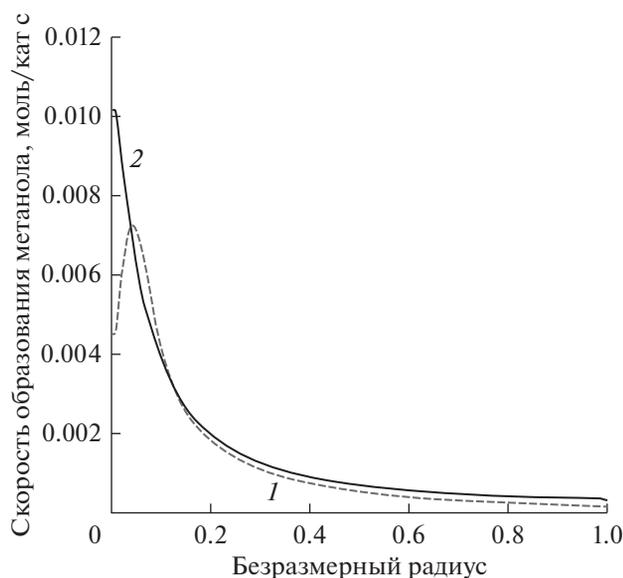


Рис. 4. Скорость образования метанола в оптимизированном и обычном реакторах.

разом, повышенная температура на входе и пониженная температура контура охлаждения улучшают производство метанола в оптимизированном трубчатом реакторе с радиальным потоком по сравнению с типичным процессом. Согласно принципу Ле Шателье, при изменении независимой переменной равновесной системы равновесие сдвигается в направлении, в котором проявляются тенденции снижения влияния изменения. Таким образом, когда давление реакции синтеза метанола увеличивается, равновесие смещается в сторону увеличения производительности по метанолу. Поэтому оптимальное давление на входе составляет 80 бар (верхнее допустимое значение для давления). Основываясь на данных, представленных в табл. 4, основными преимуществами оптимизированного реактора с радиальным потоком являются повышенный синтез метанола и меньший перепад давления. Кроме того, сниженный перепад давления позволяет использовать меньшие каталитические гранулы с более высоким фактором эффективности и более высоким мольным расходом входного потока в радиальной конфигурации. Таким образом, скорость синтеза метанола увеличивается и может быть использована меньшая загрузка катализатора.

На рис. 2 представлено сравнение мольных потоков вдоль радиального направления в оптимизированном и обычном трубчатых реакторах. На рис. 3 видно, что производительность по метанолу в оптимизированном реакторе увеличивается примерно на 12.16% по сравнению с типичным реактором с радиальным потоком. В оптимизированной конфигурации не достигается термоди-

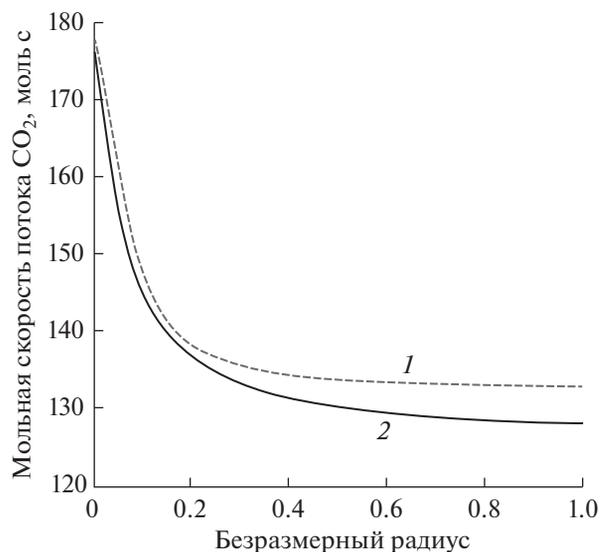


Рис. 5. Профили мольного потока CO₂ в оптимизированном и обычном реакторах: 1 – обычный реактор; 2 – оптимизированный реактор.

намическое равновесие, в то время как неоптимизированный реактор близок к состоянию равновесия из-за более высокой температуры, особенно во второй половине реактора. Разница между производительностью по метанолу в оптимизированных и обычных реакторах возрастает по длине реактора, и наибольшая разница наблюдается на выходе. Кроме того, перепад давления в оптимизированных и обычных реакторах с осевым потоком составляет соответственно 1.12 и 0.14 бар. Более низкий перепад давления в реакторе с радиальным потоком позволяет уменьшить диаметр гранул катализатора, что приводит к увеличению активной поверхности катализатора, фактора эффективности и снижению загрузки катализатора при той же производительности по сравнению с реактором с осевым потоком. Кроме того, более низкий перепад давления в трубчатом реакторе с радиальным потоком позволяет увеличить расход сырья при той же загрузке катализатора и приводит к более низкому сопротивлению внешнему массопереносу.

На рис. 3 представлены профили температуры в оптимизированном и обычном реакторах с радиальным потоком. Наблюдается значительная разница между температурным профилем в оптимизированной и обычной конфигурациях. В оптимизированной конфигурации более высокая температура на входе, увеличивая константу скорости реакции, приводит к повышению скорости реакции и конверсии вблизи входа в реактор. Кроме того, согласно принципу Ле Шателье, снижение температуры в обратимых экзотермических реакциях смещает термодинамическое рав-

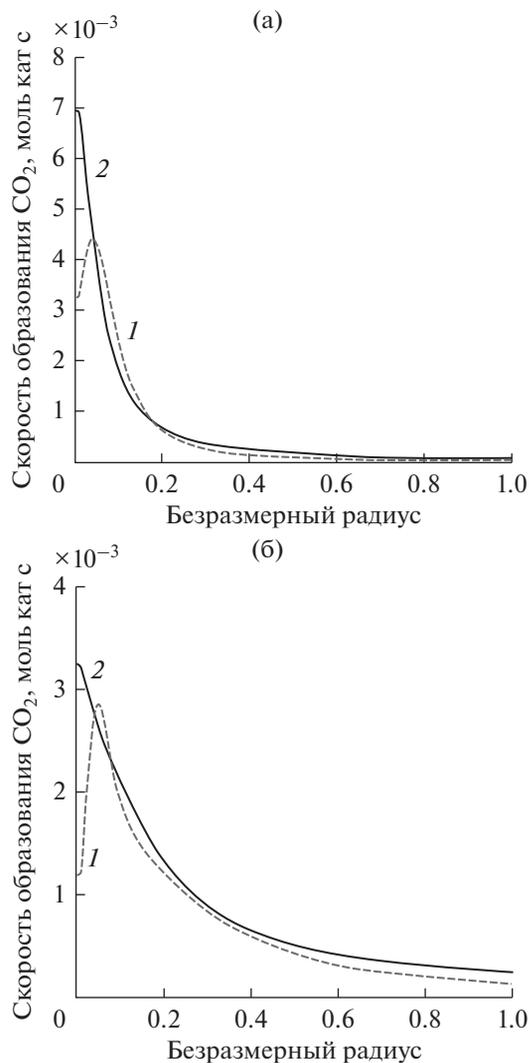


Рис. 6. Скорость образования CO_2 (а) и CO (б) в оптимизированном (кривая 1) и обычном (кривая 2) реакторах.

новесие в экзотермическом направлении и увеличивает производительность. Таким образом, более низкая температура во второй половине оптимизированного реактора приводит к увеличению производства метанола по сравнению с типичной конфигурацией. Кроме того, пониженная средняя температура в оптимизированной конфигурации увеличивает активность катализатора и приводит к увеличенному времени жизни катализатора. На рис. 4 показана скорость синтеза метанола в оптимизированном и обычном реакторах с радиальным потоком. Оказывается, что скорость синтеза метанола в оптимизированном реакторе выше по сравнению с обычной конфигурацией. Как показано на данном рисунке, более высокая температура сырья на входе в оптимизированную конфигурацию увеличивает скорость

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

a_v	Удельная поверхность гранулы катализатора, $\text{м}^2 \text{м}^{-3}$
A_c	Площадь сечения каждой трубки, м^2
C_i	Мольная концентрация компонента i , моль м^{-3}
C_p	Теплоемкость газа при постоянном давлении, Дж моль^{-1}
D_p	Диаметр гранулы, м
D_{ij}	Коэффициент бинарной диффузии компонента i в j , $\text{м}^2 \text{с}^{-1}$
D_{im}	Коэффициент диффузии компонента i в смеси, $\text{м}^2 \text{с}^{-1}$
E_p	Энергия активации проницаемости, кДж моль^{-1}
F	Общая мольная скорость потока, моль с^{-1}
f_i	Парциальная фугитивность компонента i , бар
h_f	Коэффициент теплопереноса газ-твердое тело, $\text{Вт м}^{-2} \text{К}^{-1}$
k_1	Константа скорости 1-го кинетического уравнения, $\text{моль кг}^{-1} \text{с}^{-1} \text{бар}^{-1/2}$
k_2	Константа скорости 2-го кинетического уравнения, $\text{моль кг}^{-1} \text{с}^{-1} \text{бар}^{-1/2}$
k_3	Константа скорости 3-го кинетического уравнения, $\text{моль кг}^{-1} \text{с}^{-1} \text{бар}^{-1/2}$
$K_{p,i}$	Константа равновесия для реакций (1)–(3)
L	Длина реактора, м
P	Общее давление, бар
Q	Объемный расход потока, $\text{м}^3 \text{с}^{-1}$
r_1	Скорость гидрирования CO , ($\text{моль кг}^{-1} \text{с}^{-1}$)
r_2	Скорость гидрирования CO_2 , ($\text{моль кг}^{-1} \text{с}^{-1}$)
r_3	Скорость обратной реакции водяного газа, ($\text{моль кг}^{-1} \text{с}^{-1}$)
R	Универсальная газовая постоянная ($\text{Дж моль}^{-1} \text{К}^{-1}$)
Re	Число Рейнольдса
Sc_i	Число Шмидта компонента i
T	Температура, К
T_c	Температура потока хладагента, К
u	Линейная скорость потока, м с^{-1}
U	Общий коэффициент теплопереноса, $\text{Вт м}^{-2} \text{К}^{-1}$
y_i	Мольная доля компонента i , моль^{-1}

Верхние индексы

g	В объеме газовой фазы
s	На поверхности катализатора

синтеза метанола. Скорость синтеза метанола уменьшается и приближается к термодинамически равновесной во второй половине реакторов. Хотя скорость синтеза метанола в оптимизированной конфигурации приближается к равновесной, но она выше по сравнению с обычной конфигурацией. Данный рисунок показывает, что реакция контролируется кинетически в первой половине и термодинамически во второй половине. Когда равновесная система подвергается изменению давления, равновесие сдвигается, компенсируя изменение с установлением нового равновесия. Таким образом, повышенное давление на входе и низкий перепад давления в оптимизированном реакторе с радиальным потоком смещают реакцию гидрирования СО и СО₂ в направлении образования меньшего числа молей газа, что увеличивает производительность по метанолу, в частности, по реакции гидрирования СО.

На рис. 5 представлен профиль мольной скорости потока СО₂ в оптимизированном и обычном реакторах. Оптимальный режим температуры и давления увеличивает поглощение СО₂ в оптимизированной конфигурации. Выход диоксида углерода уменьшается с 132.8 моль с⁻¹ в обычном процессе с радиальным потоком до 128 моль с⁻¹ в оптимизированной конфигурации. Поэтому более высокая конверсия СО₂ в метанол является одним из основных преимуществ оптимизированного трубчатого реактора с радиальным потоком по сравнению с неоптимизированным процессом.

На рис. 6а и 6б показано сравнение скоростей реакций СО₂ и СО по радиальному направлению оптимизированных и неоптимизированных реакторов с радиальным потоком. В рассматриваемом сочетании реакций скорость реакции СО есть нетто-величина реакций гидрирования СО и водяного газа. Снижение температуры во второй части оптимизированного реактора сдвигает обратную реакцию конверсии водяного газа влево и СО превращается в СО₂. Кроме того, это повышает скорость гидрирования СО и СО₂ в метанол. СО₂, полученный в реакции конверсии водяного газа, и сырьевой СО₂ превращаются в метанол по реакции гидрирования СО₂ как обратимой умеренно экзотермической реакции. Хотя разница в скорости превращения СО₂ в оптимизированном и типичном реакторах снижается по длине реактора, разница в скорости превращения СО увеличивается и во второй половине реакторов может быть существенной. Результаты моделирования реакции синтеза метанола (уравнения (1)–(3)) показывают, что температура и давление сильнее влияют на реакцию гидрирования СО из-за более высокой

теплоты реакции и меньшего количества продукта по сравнению с реакцией гидрирования СО₂.

В настоящем исследовании получение метанола в трубчатом реакторе с радиальным потоком было смоделировано и оптимизировано с рассмотрением гетерогенной математической модели. Для расчета оптимальных условий работы в предлагаемой конфигурации с использованием производительности по метанолу в качестве целевой функции использовался генетический алгоритм. Результаты моделирования промышленной ситуации сопоставлены с имеющимися промышленными данными, достоверность рассматриваемой модели подтверждена. Результаты показали, что производительность по метанолу в обычных радиальных и осевых реакторах составляет 286.1 и 283.5 т год⁻¹ соответственно. При оптимизации в качестве переменных были выбраны температура сырья на входе, температура на боковой стенке реактора в контуре охлаждения и давление на входе. На основе результатов оптимизации производительность по метанолу в оптимизированном реакторе с радиальным потоком была увеличена приблизительно на 13.2%. Кроме того, перепад давления соответственно для оптимизированного реактора с радиальным потоком и типичного реактора с осевым потоком составлял 1.2 и 0.14 атм соответственно. Основными преимуществами оптимизированного реактора с радиальным потоком были повышенные конверсия СО₂ и синтез метанола, меньший перепад давления и меньшая стоимость очистки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Makihara H., Niwa L., Nagai H., Morita K., Horiza H., Kobayashi K., Kuwada C.* // *Energy Prog.* 1987. V. 7. P. 51.
2. *Graaf G.H., Scholtens H., Stamhuis E.J., Beenackers A.A.C.M.* // *Chem. Eng. Sci.* 1990. V. 45. P. 773.
3. *Lovik I., Hellestad M., Herzberg T.* Modeling estimation and optimization of the methanol synthesis with catalyst deactivation (PhD Thesis, Norwegian University of Science and Technology, 2001).
4. *Kordabadi H., Jahanmiri A.* // *Chem. Eng. J.* 2005. V. 108. P. 249.
5. *Manenti F., Cieri S., Restelli M.* // *Chem. Eng. Sci.* 2011. V. 66. P. 152.
6. *Farsi M., Jahanmiri A.* // *Chem. Eng. Proc.* 2011. V. 50. P. 1177.
7. *Fuad M.N.M., Hussain M.A., Zakaria A.* // *Comp. Chem. Eng.* 2012. V. 44. P. 104.
8. *Harting F., Keil F.J.* // *J. Ind. Eng. Chem. Res.* 1993. V. 32. P. 424.
9. *Rahimpour M.R., Abbasloo A., Sayyad Amin J.* // *Chem. Eng. Tech.* 2008. V. 31. P. 1615.
10. *Farsi M., Jahanmiri A.* // *Chem. Eng. Proc.* 2011. V. 50. № 11–12. P. 1177.

11. *Graaf G.H., Sijtsema P.J.J.M., Stamhuis E.J., Joosten G.E.* // Chem. Eng. Sci. 1986. V. 41. P. 2883.
12. *Graaf G.H., Stamhuis E.J., Beenackers A.A.C.M.* // Chem. Eng. Sci. 1988. V. 43. P. 3185.
13. *Tallmadge J.A.* // AIChE J. 1970. V. 16. P. 1092.
14. *Cussler E.L.* Diffusion, Mass Transfer in Fluid Systems. University Press, Cambridge, 1984.
15. *Wilke C.R.* // Chem. Eng. Prog. 1949. V. 45. P. 1217.
16. *Reid R.C., Sherwood T.K., Prausnitz J.* // The Properties of Gases and Liquids. New York: McGraw-Hill, 1977.
17. *Smith J.M.* Chemical Engineering Kinetics. New York: McGraw-Hill. 1980.
18. *Sivanandam S.N., Deepa S.N.* Introduction to Genetic Algorithms. Springer Science & Business Media. India. 2007.
19. *Haupt R.L., Haupt S.E.* Practical Genetic Algorithms. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004 .