

УДК 544.47

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАСЧЕТ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНОЛА ПО РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ CO_2

© 2020 г. М. В. Магомедова¹, А. В. Старожицкая¹,
М. И. Афокин¹, *, И. В. Перов², М. А. Кипнис¹, Г. И. Лин¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

²Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия

*E-mail: m_afokin@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 08.07.2020 г.

После доработки 08.07.2020 г.

Принята к публикации 13.07.2020 г.

Настоящая работа посвящена математическому моделированию и расчету реакции гидрирования углекислого газа с получением метанола с применением кинетических моделей, разработанных с учетом различного понимания механизма протекания реакции – в частности рассмотрены механизмы Граафа, Розовского и Лин. Показано, что в проточных условиях обе модели, разработанные для описания реакции получения метанола из синтез-газа, достаточно точно описывают реакцию гидрирования CO_2 . В проточно-циркуляционных условиях более точное описание выхода продукта при изменении давления и температуры может быть получено при использовании модели на основе механизма Граафа.

Ключевые слова: гидрирование CO_2 , синтез метанола, моделирование кинетики, моделирование реактора, проточно-циркуляционный режим

DOI: 10.31857/S0028242120060143

Вопрос утилизации углекислого газа в настоящее время является актуальным во всем мире. Так, например, Европейский Союз активно ведет политику снижения выбросов CO_2 газо- и нефтеперерабатывающих предприятий за счет перехода на водородсодержащие топливные смеси, особенно в приграничных зонах. С другой стороны, CO_2 может использоваться в энергохимических комплексах нового поколения по принципу цикла Аллама [1]. Другим вариантом снижения концентрации CO_2 в воздухе является разработка технологий его утилизации в различные продукты, например, метанол – основной крупнотоннажный полупродукт нефтехимических производств, из которого могут быть получены диметиловый эфир, формальдегид, уксусная кислота, метиламин, низшие олефины, метилформиат и др.

Реакцию гидрирования CO_2 проводят при давлении 3.0–5.0 МПа, температуре 240–300°C с применением катализаторов, которые по своему составу близки к промышленным катализаторам синтеза метанола [2, 3]. Основным компонентом этих катализаторов являются оксиды меди и цинка, которые для улучшения стабильности промотируют рядом металлов – Zr, Ce, Al, Si, V, Ti, Ga, В, Cr [4, 5]. В настоящее время основная часть исследовательских работ в этой области посвящена

изучению активности новых каталитических систем, разрабатываемых для процесса, например, $\text{Cu/ZrO}_2\text{–In}_2\text{O}_3$, Cu/CeO_2 , Pd/ZnO-Si [6]. Работы по исследованию кинетики в литературе практически не встречаются [7–9].

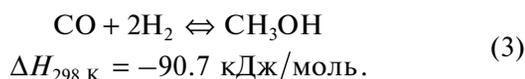
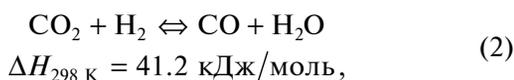
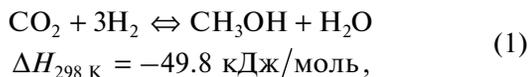
Вместе с тем, для разработки отечественной технологии утилизации CO_2 дымовых газов различного состава, актуальной является задача моделирования реакции гидрирования CO_2 с целью оптимизации процесса.

Цель настоящей работы – исследование возможности применимости для реакции гидрирования CO_2 математических моделей, описывающих реакцию синтеза метанола из синтез-газа [10]. Для достижения поставленной цели на основе массива данных, представленных в литературе [11], проведен расчет обратной задачи химической кинетики и найдены численные значения кинетических параметров для модели Граафа [12] и модели Розовского и Лин [13]. С использованием найденных параметров проведено моделирование реакции в проточных и проточно-циркуляционных условиях, оценена точность описания процесса разными моделями и достигаемый выход метанола.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Реакция гидрирования CO_2 с получением метанола описывается равновесными реакциями (1)–(3):

непосредственно синтез метанола гидрированием CO_2 :



Термодинамические константы равновесия для реакций (1)–(3) при заданной температуре могут быть рассчитаны по уравнениям:

$$K_1 \left[\left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right)^{-2} \right] = 4.62 \times 10^{-7} \exp \left(\frac{4.98 \times 10^4}{RT} \right), \quad (4)$$

$$K_2 [\text{МОЛЬ/МОЛЬ}] = 99.48 \exp \left(\frac{-3.97 \times 10^4}{RT} \right), \quad (5)$$

$$K_3 \left[\left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right)^{-2} \right] = 4.65 \times 10^{-9} \exp \left(\frac{8.94 \times 10^4}{RT} \right), \quad (6)$$

где R – универсальная газовая постоянная = 8.31 Дж/(моль К); T – температура, К.

Для описания процесса гидрирования O_2 использованы две кинетических модели, основанные на различном механизме протекания реакции.

Модель 1 разработана Граафом Г.Х. для описания реакции получения метанола из синтез-газа с использованием механизма Ленгмюра–Хиншельвуда, который предполагает, что CO и CO_2 конкурентно адсорбируются на центрах s_1 , а H_2 и H_2O – в свою очередь, конкурентно адсорбируются на центрах s_2 . Адсорбция метанола на поверхности катализатора считается незначительной и в механизме не учитывается, а адсорбция водорода протекает диссоциативно. Таким образом, Модель 1 учитывает адсорбцию и конверсию в метанол не только CO , но и CO_2 . Уравнения для описания скоростей реакций имеют вид (7)–(9) [12]:

$$r_1 = \frac{K_{\text{CO}_2} \left(f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^{3/2} - \frac{f_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{CH}_3\text{OH}}}{K_1 f_{\text{H}_2}^{3/2}} \right)}{\left(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2} \right) \left(\sqrt{f_{\text{H}_2}} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{\sqrt{K_{\text{H}}}} f_{\text{H}_2\text{O}} \right)}, \quad (7)$$

$$r_2 = \frac{K_{\text{CO}_2} \left(f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2} - \frac{f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2\text{O}}}{K_2} \right)}{\left(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2} \right) \left(\sqrt{f_{\text{H}_2}} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{\sqrt{K_{\text{H}}}} f_{\text{H}_2\text{O}} \right)}, \quad (8)$$

где r – скорость химической реакции, f – фугитивность, k_1, k_2, k_3 – константы скоростей химических реакций, K_1, K_2, K_3 – константы термодинамического равновесия химических реакций, $K_{\text{CO}}, K_{\text{CO}_2}, K_{\text{H}_2\text{O}}, K_{\text{H}_2}$ – константы адсорбции $\text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ и H_2 соответственно.

При решении обратной задачи химической кинетики в качестве активностей компонентов использована концентрация веществ [моль/л].

Модель 2 разработана на основе механизма Розовского А.Я. и Лин Г.И. [13], который предполагает, что образование метанола из CO протекает через промежуточный синтез CO_2 по реакции “водяного газа”. Реакция протекает в отсутствие свободных центров и все активные центры эквивалентны по своей реакционной способности. Все реагенты, участвующие в реакции ($\text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$), сильно хемосорбируются на активных центрах и могут подвергаться окислительно-восстановительным превращениям, а также участвовать в реакциях адсорбционного замещения с молекулами из газовой фазы: $\text{ZH}_2\text{O} + \text{CO}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{ZH}_2\text{O}; \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{ZCO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$, где Z – медь-содержащий активный центр. В гидрировании не могут принимать участие водородосодержащие поверхностные соединения ($\text{H}_2\text{O}, \text{OH}$ -группа) или водород, образующийся при взаимодействии адсорбированной воды с восстановленными центрами. Лимитирующими являются стадии гидрирования. Наблюдаемый порядок синтеза метанола по водороду близок к единице.

Модель на основе механизма Розовского и Лин (уравнения (10)–(11)) включает в себя только уравнения скорости для описания реакций (1) и (2).

$$r_1 = \frac{k_1 e^{-\frac{E_{11}}{RT}} f_{\text{H}_2} \left(1 - \frac{f_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{CH}_3\text{OH}}}{K_1 f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^3} \right)}{\left(1 + K_{\text{ads}} e^{-\frac{Q_{15}}{RT}} f_{\text{H}_2\text{O}} \right)}, \quad (10)$$

$$r_2 = \frac{k_2 e^{-\frac{E_{13}}{RT}} f_{\text{H}_2} \left(1 - \frac{f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2\text{O}}}{K_2 f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}} \right)}{\left(1 + K_{\text{ads}} e^{-\frac{Q_{15}}{RT}} f_{\text{H}_2\text{O}} \right)}, \quad (11)$$

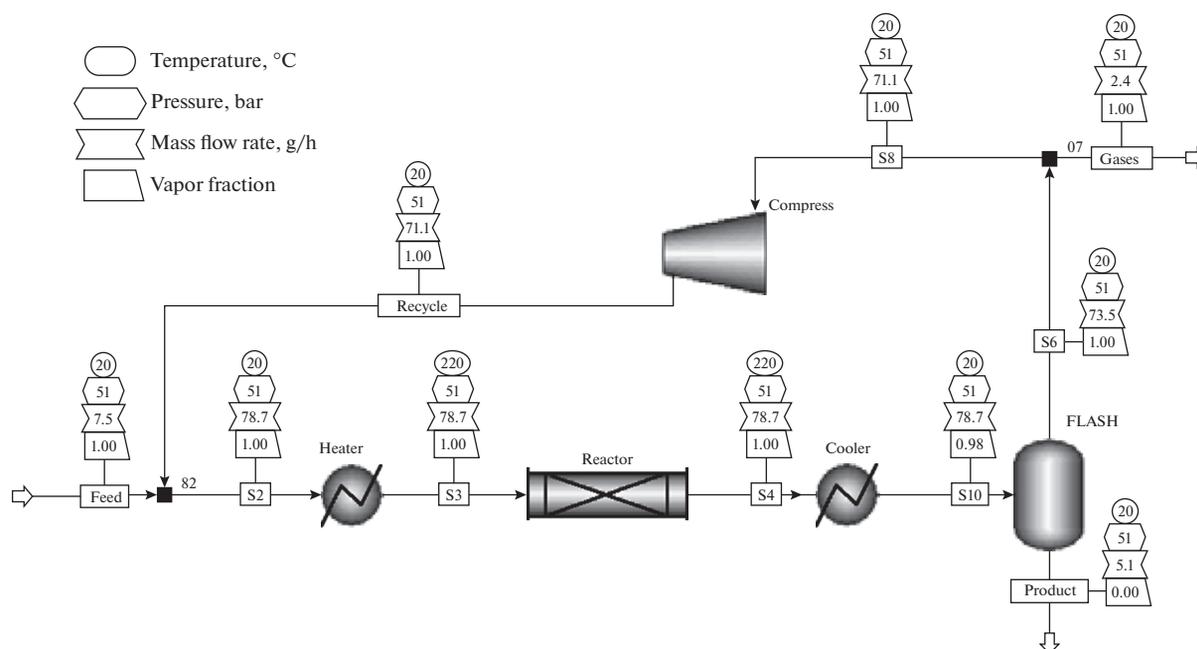


Рис. 1. Модель проточно-циркуляционной лабораторной установки гидрирования CO_2 с получением метанола в программной среде Aspen Plus.

где: r – скорость химической реакции, f – фугитивность, k_1 , k_2 – константы скоростей химических реакций, K_1 , K_2 – константы термодинамического равновесия химических реакций, K_{ads} – константа адсорбционного равновесия.

Для решения обратной задачи химической кинетики на языке Python была написана программа, которая позволяет минимизировать сумму квадратов относительных отклонений расчетных значений количества веществ от экспериментальных значений по алгоритму Левенберга–Марквардта (библиотека SciPy функция `scipy.optimize` [14]).

Решение системы обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих скорости образования/расходования веществ в изотермическом реакторе идеального вытеснения, работающего в проточном режиме, проводили с применением функции `scipy.integrate.odeint` библиотеки SciPy [15].

Для решения обратной задачи химической кинетики и подбора кинетических констант реакции гидрирования CO_2 в проточном режиме использован массив экспериментальных данных [11], включающий в себя 24 опыта. Результаты были получены на $\text{Cu/ZnO/ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -катализаторе (цилиндрические гранулы 3×3 мм) в проточном режиме работы изотермического реактора для исходной смеси $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO} = 75/22/2$ об. % при давлении 50 МПа в диапазоне температур 200–275°C и скорости объемного потока 10000 ч⁻¹. Время контакта варьировали путем изменения загрузки катализатора – от 1 до 10 мл.

При моделировании реакции в проточном режиме приняты условия отсутствия дезактивации катализатора и отсутствия радиального и аксиального температурного градиента по слою катализатора.

Для проведения расчета реакторного блока, работающего в проточно-циркуляционном режиме в программной среде Aspen Plus создана модель лабораторной установки, представленной в работе [16] (рис. 1).

В качестве метода расчета термодинамического равновесия компонентов системы использовался метод NRTL (Non-Random Two Liquids), применяемый при моделировании свойств смесей полярных веществ [17]. При моделировании реактора гидрирования CO_2 параметры исследуемой кинетической модели вводились в аппарат “RPlug”, в предположении его работы в изотермическом режиме. Разделение продуктов реакции в двухфазном сепараторе моделировали с помощью аппарата “Flash” при температуре 20°C и давлении процесса с применением коэффициентов бинарного взаимодействия компонентов базы данных Aspen Plus.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Система дифференциальных уравнений, описывающих скорости расходования/образования веществ на основе стехиометрических уравнений реакций (1)–(3) и уравнений скоростей реакций (7)–(11) для моделей Граафа Г.Х. (Модель 1) и Розовского А.Я. и Лин Г.И. (Модель 2), имеет вид:

Модель 1

$$\frac{dC(\text{CO}_2)}{d\tau} = -r_1 - r_2, \quad (12)$$

$$\frac{dC(\text{CO})}{d\tau} = r_2 - r_3, \quad (13)$$

$$\frac{dC(\text{CH}_3\text{OH})}{d\tau} \tau = r_1 + r_3, \quad (14)$$

$$\frac{dC(\text{H}_2\text{O})}{d\tau} = r_1 + r_2, \quad (15)$$

$$\frac{dC(\text{H}_2)}{d\tau} = -3r_1 - r_2 - 2r_3, \quad (16)$$

Модель 2

$$\frac{dC(\text{CO}_2)}{d\tau} = -r_1 - r_2, \quad (17)$$

$$\frac{dC(\text{CO})}{d\tau} = r_2, \quad (18)$$

$$\frac{dC(\text{CH}_3\text{OH})}{d\tau} = r_1, \quad (19)$$

$$\frac{dC(\text{H}_2\text{O})}{d\tau} = r_1 + r_2, \quad (20)$$

$$\frac{dC(\text{H}_2)}{d\tau} = -3r_1 - r_2, \quad (21)$$

где C – концентрация, моль/л; τ – условное время контакта, с.

Численные значения кинетических параметров, полученные в результате решения обратной задачи химической кинетики для массива экспериментальных данных [11] методом минимизации суммы квадратов относительных отклонений расчетных значений количества веществ от экспериментальных значений с использованием уравнения Левенберга–Манквардта, для двух моделей представлены в табл. 1.

Следует отметить, что рассчитанные численные значения энергий активации реакций близки к значениям, представленным в работе [12].

Для обеих моделей энергия активации обратной реакции конверсии водяного газа (2) в два раза больше энергии активации реакции гидрирования CO_2 с образованием метанола (1), при этом

степени предэкспоненциальных множителей тоже кратны. Вероятно, соотношение скоростей реакций (1) и (2) для обеих рассмотренных моделей будут одинаковы при любых температурах.

С использованием найденных параметров моделей для реакции гидрирования CO_2 проведено математическое моделирование изотермического реактора идеального вытеснения, работающего в проточном режиме. Кинетические кривые, описывающие изменение концентраций веществ от времени контакта при разных температурах представлены на рис. 2.

Относительные ошибки описания по веществам для моделей представлены в табл. 2.

Модели 1 и 2 достаточно хорошо описывают концентрации основных реагентов – CO_2 и водорода, для которых относительные отклонения расчетных и экспериментальных значений не превы-

Таблица 1. Численные значения кинетических параметров

Модель 1			Модель 2		
Константы скорости: $k(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$					
	A	E_a , Дж/моль		A	E_a , Дж/моль
k_1	2.93×10^7	6.55×10^4	k_1	1.62×10^2	2.01×10^4
k_2	8.04×10^{12}	1.17×10^5	k_2	1.07×10^4	4.05×10^4
k_3	1.22×10^{15}	8.79×10^4	–	–	–
Константы адсорбции: $K(T) = A \exp\left(\frac{-\Delta H_{\text{адс}}}{RT}\right)$					
	A	$\Delta H_{\text{адс}}$, Дж/моль		A	$\Delta H_{\text{адс}}$, Дж/моль
K_{CO}	1.33×10^{-11}	-5.79×10^4	$K_{\text{адс}}$	5.96×10^{-12}	-123×10^5
K_{CO_2}	1.28×10^{-7}	-6.23×10^4			
$\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{\sqrt{K_{\text{H}}}}$	6.92×10^{-10}	-61.00×10^5			

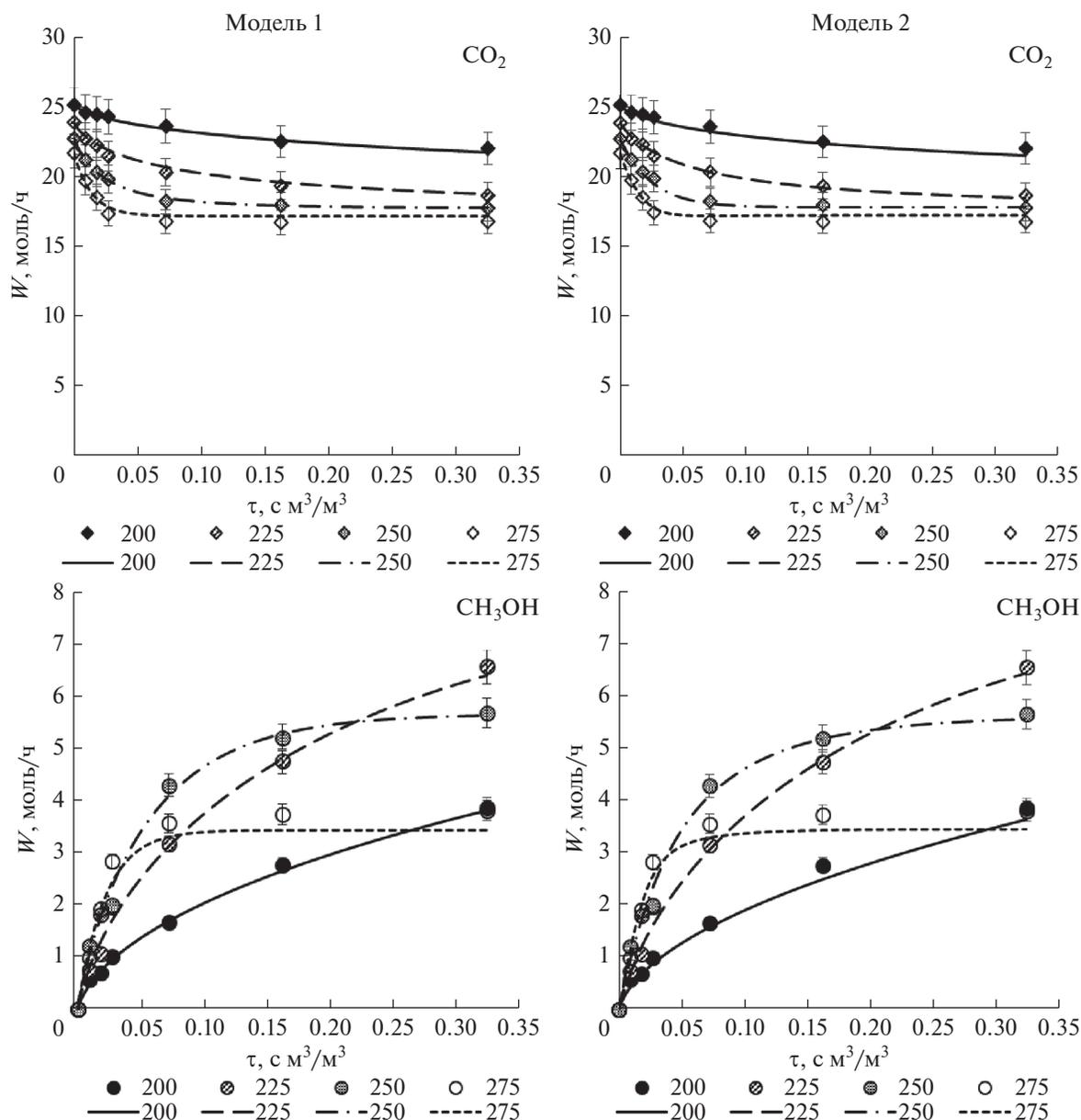


Рис. 2. Зависимость экспериментальных (точки) и расчетных (линии) значений мольного расхода CO₂ и метанола от времени контакта при разных температурах от температуры. $P = 5.0$ МПа.

шают 5%. В отношении метанола при низких температурах 200 °C, Модель 1 описывает скорость образования метанола лучше, чем Модель 2 – относительное отклонение расчета от эксперимента не превышает 6% против 12% соответственно. При высоких температурах 275 °C, наоборот, лучшее описание концентрации метанола наблюдается при использовании Модели 2 – относительное отклонение не больше 10%, против 15% для Модели 1 в заданных условиях. Модель 2 на основе механизма Розовского А.Я. и Лин Г.И. проявляет также высокую точность при описании концентрации в системе воды, а Модель 1 – при описании

концентрации CO. Таким образом, показано, что и Модель 1, и Модель 2, основанные на разных механизмах и изначально разработанные для описания реакции получения метанола из синтез-газа, могут быть успешно применены и для описания реакции гидрирования CO₂ в проточном режиме.

Результаты расчета реакции с применением Модели 1 и 2 для условий проточно-циркуляционного режима в интервале температур 220–260 °C и давлений 5.0–7.3 МПа в сравнении с экспериментальными результатами, полученными в работе [16], представлены на рис. 3.

Таблица 2. Относительные отклонения экспериментальных и расчетных значений. Проточный режим

Парметр		Относительные отклонения, %									
		Модель 1					Модель 2				
$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{с м}^3/\text{м}^3$	CO	CO ₂	CH ₃ OH	H ₂ O	H ₂	CO	CO ₂	CH ₃ OH	H ₂ O	H ₂
200	0.009	2.2	0.2	-20	-7.2	0.3	4.9	-0.1	-24	5.5	0.3
	0.018	1.8	-0.4	5.6	14.7	-0.2	5.9	-0.8	-0.7	28.7	-0.2
	0.027	5.6	-0.5	-5.6	15	0	10.9	-1	-11.6	28.2	0
	0.072	4.7	-0.8	1.6	11.9	-0.3	13.2	-1.5	-4.9	23.2	-0.2
	0.162	0.4	0.5	-4.3	-4	0.4	11.6	-0.5	-9.7	4.4	0.5
	0.324	12.8	-1.3	-1.4	9.3	-0.2	27.5	-2.4	-5.6	16.8	-0.1
225	0.009	-6.7	1	2.5	-19.4	0.2	-3.9	0.7	-2.6	-14	0.3
	0.018	-7.6	0.3	20.1	-4.8	-0.4	-2.8	-0.3	15.5	3.5	-0.5
	0.027	-4.8	2.1	-14.1	-18.8	1.3	1.9	1.2	-16.7	-10.7	1.2
	0.072	-8.9	1.9	-1.7	-10.7	0.7	2.4	0	-2.7	0	0.2
	0.162	-9.4	1.3	0.7	-5.6	0.3	4.6	-0.9	0.9	4	-0.4
	0.324	3.4	0.5	-2.6	-2	0.7	16.2	-1.1	-1.6	3.9	0
250	0.009	6.2	-0.1	-16.5	0.8	0.5	6.4	-0.1	-17.1	0.9	0.5
	0.018	2.1	-0.1	-3.6	0.5	0.2	4.9	-0.7	-2.3	5.8	-0.1
	0.027	-4.9	-0.7	16.4	4.6	-1.1	0.1	-1.9	19	13.3	-1.6
	0.072	-0.8	1.3	-5.1	-5.4	1.1	9.8	-0.8	-4.1	3.4	0.3
	0.162	0.3	-0.4	1.3	1.6	-0.3	7.7	-1.1	-0.1	4.2	-0.3
	0.324	1.3	0.1	-0.8	-0.3	0.2	2.8	0.2	-1.7	-0.6	0.4
275	0.009	0.9	-0.8	13.1	8.6	-0.6	-5.1	-0.1	21.8	1	-0.6
	0.018	3.1	-0.5	-1.5	3.4	0	-1.3	-0.4	7.2	2.8	-0.5
	0.027	-0.5	2.6	-15.1	-10.3	2	-2.5	2	-8.6	-8.1	1.3
	0.072	-3.1	2.4	-7.6	-8.1	1.5	-2.1	2.1	-7.3	-7	1.4
	0.162	-3.1	2.7	-8.4	-8.9	1.8	-4.2	2.8	-7.8	-9.3	1.7
	0.324	-0.3	2.3	-10.1	-7.9	1.9	-1.9	2.5	-9.1	-8.5	1.8

Обе рассматриваемые модели достаточно точно описывают процесс гидрирования CO₂ с получением метанола при температуре 220°C. Вместе с тем, при переходе к более высоким температурам синтеза (240–260°C) в проточно-циркуляционном режиме для обеих моделей наблюдается отклонение экспериментальных данных от расчетных значений, что, вероятно, связано с возникновением небольшого градиента температур в лабораторном реакторе. При температурах 240–260°C Модель 1 демонстрирует лучшее описание выхода продукта в сравнении с Моделью 2. Более того, Модель 1 более точно реагирует на изменение давления процесса. Вместе с тем, следует отметить, что наличие в экспериментальных данных ошибок, связанных с материальным балансом, затрудняет четкую дифференциацию моделей. В целом при сопоставлении расчетных результатов и

экспериментальных точек среднее квадратичное отклонение для Модели 1 и Модели 2 составляет 7 и 14% соответственно. И обе они могут быть успешно использованы для технологических расчетов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе независимого массива экспериментальных данных реакции гидрирования CO₂ для двух кинетических моделей, основанных на разном механизме реакции синтеза метанола из синтез-газа, решена обратная задача химической кинетики и найдены численные значения кинетических параметров. С использованием данных параметров проведено моделирование реакции гидрирования CO₂ в изотермических условиях в проточном и проточно-циркуляционном режиме работы реактора. Показано, что модели,

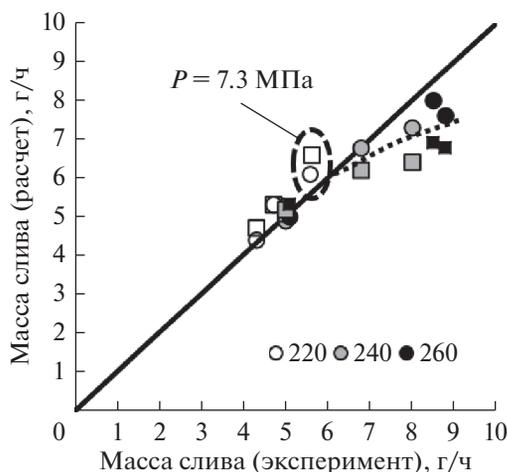


Рис. 3. Сопоставление экспериментальных и расчетных результатов синтеза метанола из CO_2 при разных температурах: Модель 1 – \circ , Модель 2 – \square . Проточно-циркуляционный режим.

описывающие превращение синтез-газа в метанол, могут быть использованы и для описания реакции гидрирования CO_2 , при этом погрешность описания основных реагентов (CO_2 и H_2) не будет превышать 5%. В проточных условиях более точное описание выхода метанола будет получено при использовании модели Розовского и Лин – относительное отклонение не больше 10%. В проточно-циркуляционных условиях при варьировании давления лучшее описание будет достигнуто с использованием модели Граафа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 17-73-30046.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Магомедова М.В., к.т.н., зав. сектором разработки технологий и кинетики гетерогенно-каталитических процессов, ORCID: 0000-0003-1008-1580

Старожицкая А.В., инженер, ORCID: 0000-0002-1322-9037

Афокин М.И., м.н.с., ORCID: 0000-0001-7182-2229

Перов И.В., студент, ORCID: 0000-0001-8637-8466

Кипнис Михаил Аронович, к.х.н., г.н.с., ORCID: 0000-0003-4192-8473

Лин Галина Ивановна, к.х.н., в.н.с., ORCID: 0000-0002-0526-3155

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Косо́й А.С., Зейгарник Ю.А., Попель О.С., Синкевич М.В., Филиппов С.П., Штеренберг В.Я. // Теплоэнергетика. 2018. № 9. С. 23.
2. Ivarez A.Á., Bansode A., Urakawa A., Bavykina A., Wezendonk T., Makkee M., Gascon F.J. // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 9804.
3. Bowker M. // Chem. Cat. Chem. 2019. V. 11. P. 4238.
4. Din I.U., Shaharun M.S., Alotaibi M.A., Alharthi A.I., Naeem A. // Journal of CO_2 Utilization. 2019. V. 34. P. 20.
5. Dang Sh., Yang H., Gao P., Wang H., Li X., Wei W., Sun Y. // Cat. Today. 2019. V. 330. P. 61.
6. Guil-López R., Mota N., Llorente J., Millán E., Pawelec B., Fierro J.L.G., Navarro R.M. // Materials. 2019. V. 12 (23). P. 3902.
7. Wilkinson S.K., van de Water L.G.A., Miller B., Simmons M.J.H., Stitt E.H., Watson M.J. // Journal of Catalysis. 2016. V. 337. P. 208.
8. Portha J.-F., Parkhomenko K., Kobl K., Roger A.C., Arab S., Commenge J.-M., Falk L. // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. P. 13133.
9. Kiss A.A., Pragt J.J., Vos H.J., Bargeman G., de Groot M.T. // Chem. Eng. J. 2016. V. 284. P. 260.
10. G. Bozzano, F. Manenti // Progress in Energy and Combustion Science. 2016. V. 56. P. 71.
11. Kubota T., Hayakawa I., Mabuse H., Mori K., Ushikoshi K., Watanabe T., Saito M. // Appl. Organometal. Chem. 2001. V. 15. P. 121.
12. Graaf G.H., Stamhuis E.J., Keenackers A.A.C.M. // Chem. Eng. Sci. 1988. V. 43. P. 3185.
13. Rozovskii A.Y., Lin G.I. // Topics in Catalysis. 2003. V. 22. P. 137.
14. Электронный ресурс. URL: <https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/tutorial/optimize.html> (дата обращения 10.07.2020).
15. Электронный ресурс. URL: <https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.integrate.odeint.html> (дата обращения 10.07.2020).
16. Лин Г.И., Самохин П.В., Кипнис М.А. // Катализ в промышленности. 2019. Т. 19, № 6. С. 436.
17. Renon H., Prausnitz J.M. // AIChE Journal. 1968. V. 4. P. 135.