

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
АДМИНИСТРАЦИЯ НИЖНЕКАМСКОГО МУНИЦИПАЛЬНОГО РАЙОНА
НИЖНЕКАМСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ(филиал)
ФГБОУ ВПО «КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ОАО «НИЖНЕКАМСКНЕФТЕХИМ»
ОАО «НИЖНЕКАМСКШИНА»
ОАО «ТАНЕКО»**

**АКТУАЛЬНЫЕ ИНЖЕНЕРНЫЕ ПРОБЛЕМЫ
ХИМИЧЕСКИХ И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ
ПРОИЗВОДСТВ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ**

**МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ
КОНФЕРЕНЦИИ, ПОСВЯЩЕННОЙ
30-ЛЕТИЮ МЕХАНИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА
НИЖНЕКАМСКОГО ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА**

**18 мая 2012 г.
НИЖНЕКАМСК**

А 43 Актуальные инженерные проблемы химических и нефтехимических производств и пути их решения : материалы Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 30-летию механического факультета НХТИ (18 мая 2012 г.). – Нижнекамск : Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», 2012. – 368 с.

В сборнике опубликованы перспективные инженерные решения в области разработки энерго- и ресурсосберегающих технологий, а также промышленной безопасности и защиты окружающей среды. Представлены результаты моделирования и проектирования процессов химических и нефтехимических производств. Рассмотрены задачи прикладной физики и теплофизики. Кроме того, изложены актуальные исследования задач экономики и управления на предприятиях химической и нефтехимической отрасли.

Под общей редакцией Елизарова Виктора Ивановича, доктора технических наук, профессора.

Редакционная коллегия:

Вафин Данил Биаллович – профессор кафедры физики, доктор технических наук, доцент;

Габдурахимова Татьяна Михайловна – заведующая редакционно-издательским отделом, кандидат педагогических наук;

Галеев Эльдар Рафаилович – заместитель директора по научной работе, кандидат технических наук;

Губина Наталья Викторовна – заведующая кафедрой государственного, муниципального управления, социологии и менеджмента, доктор социологических наук, профессор;

Дырдонова Алена Николаевна – декан факультета экономики и управления, кандидат экономических наук, доцент;

Закиров Мазит Ахтямович – заведующий кафедрой машин и аппаратов химических производств, кандидат технических наук, доцент;

Калимуллин Ильдар Рамилович – доцент кафедры машин и аппаратов химических производств, кандидат технических наук;

Латыпов Дилшат Назимович – заведующий кафедрой процессов и аппаратов химических технологий, кандидат технических наук, доцент;

Сагдеев Айрат Адиевич – заведующий кафедрой техники и физики низких температур, кандидат технических наук, доцент.

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ:

Дьяконов Герман Сергеевич – ректор ФГБОУ ВПО «КНИТУ», член-корреспондент Академии наук Республики Татарстан, доктор химических наук, профессор.

СОПРЕДСЕДАТЕЛИ:

Гильманов Хамит Хамисович – первый заместитель генерального директора, главный инженер ОАО «Нижнекамскнефтехим», доктор технических наук;

Елизаров Виталий Викторович – директор НХТИ, доктор технических наук, доцент.

ПОЧЕТНЫЕ ЧЛЕНЫ ОРГКОМИТЕТА:

Метшин Айдар Раисович – Глава Нижнекамского муниципального района Республики Татарстан;

Дьяконов Сергей Германович – советник при ректорате ФГБОУ ВПО «КНИТУ», академик Академии наук Республики Татарстан, доктор химических наук, профессор;

Елизаров Виктор Иванович – советник при ректорате ФГБОУ ВПО «КНИТУ», доктор технических наук, профессор.

ЧЛЕНЫ ОРГКОМИТЕТА:

Абдуллин Илнур Абдуллоевич - проректор по интеграции образования, науки и производства ФГБОУ ВПО «КНИТУ», доктор технических наук, профессор;

Абдуллин Ильдар Шаукатович – проректор по научной работе ФГБОУ ВПО «КНИТУ», доктор технических наук, профессор;

Багманов Хамза Азатович – генеральный директор ОАО «ТАНЕКО», кандидат экономических наук;

Биктагиров Вахит Валиахметович – заведующий кафедрой физики НХТИ, кандидат химических наук, доцент;

Вафин Данил Биалович – профессор кафедры физики НХТИ, доктор технических наук, доцент;

Габдурахимова Татьяна Михайловна – заведующая редакционно-издательским отделом НХТИ кандидат педагогических наук;

Галеев Эльдар Рафаилович – заместитель директора НХТИ по научной работе, кандидат технических наук;

Губина Наталья Викторовна – заведующая кафедрой государственного муниципального управления, социологии и менеджмента НХТИ, доктор социологических наук, профессор;

Дмитриев Андрей Владимирович – доцент кафедры процессов и аппаратов химических технологий НХТИ, кандидат технических наук;

Закиров Мазит Ахтямович – заведующий кафедрой машин и аппаратов химических производств НХТИ, кандидат технических наук, доцент;

Калимуллин Ильдар Рамилевич – доцент кафедры машин и аппаратов химических производств НХТИ, кандидат технических наук;

Латыпов Дилшат Назимович – заведующий кафедрой процессов и аппаратов химических технологий НХТИ, кандидат технических наук, доцент;

Махотин Александр Анатольевич – исполнительный директор общества с ограниченной ответственностью «Научно-технический центр «Кама» ОАО «Нижнекамскшина»;

Погребцов Валерий Павлович – директор Научно-технологического центра ОАО «Нижнекамскнефтехим»;

Сагдеев Айрат Адиевич – заведующий кафедрой техники и физики низких температур НХТИ, кандидат технических наук, доцент.

Султанова Дильбар Шамилевна – заведующая кафедрой экономики и управления НХТИ, доктор экономических наук, профессор.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ:

Дырдонова Алена Николаевна – декан факультета экономики и управления НХТИ, кандидат экономических наук, доцент.

ТЕХНИЧЕСКИЙ СЕКРЕТАРЬ:

Валеев Ильвир Миназалиевич – начальник информационно-вычислительного центра НХТИ.

РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕОРИИ ЧЕТКИХ КОГНИТИВНЫХ МОДЕЛЕЙ

Введение. В последние годы при анализе и управлении сложными системами и процессами ученые и практики всё больший интерес проявляют к методологии когнитивного моделирования. Опыт, знания, интуиция эксперта и современные технологии позволяют систематизировать, структурировать информацию, наглядно представить анализируемую ситуацию, спрогнозировать варианты ее развития и предпринять решения для наиболее эффективного функционирования системы.

Наибольшее развитие когнитивный подход получил в психологии, лингвистике, педагогике, истории, социологии, политологии, экономике. В настоящее время наблюдаются попытки применения средств когнитивного моделирования для решения инженерных задач. Это связано с тем, что системы управления современных технических и технологических объектов характеризуются множеством неоднородных элементов и их слабоформализуемой природной взаимосвязанностью, изменчивостью характера процессов во времени, отсутствием достаточной количественной информации о динамике процессов.

Постановка задачи. Целью данной работы является разработка основ теории четких когнитивных моделей.

Результаты. Когнитология – это междисциплинарное научное направление, изучающее познавательные аспекты деятельности (процессы восприятия, мышления, познания, объяснения и понимания). В основе когнитивного анализа лежит познавательно-целевая структуризация знаний об объекте и внешней для него среды.

Нечеткий подход предполагает нечеткость всех компонентов и механизмов когнитивной модели: концептов, способа передачи влияния, аккумуляции влияния нескольких концептов на один концепт, моделирование динамики. Элементы когнитивных моделей определяются на основе шкалы действительных чисел, ограниченных в некотором диапазоне, например, $[-1, 1]$.

Четкие когнитивные модели представляются в виде совокупности четких термов, имеющих прямоугольную форму функции принадлежности. Термин «четкие» обозначает то, что причинно-следственные связи принимают точные значения и лежат в диапазоне действительных чисел. Особенностью четких когнитивных моделей является отсутствие нормализации результирующего значения выходного концепта.

Несмотря на то, что концепция, методология и методы проектирования систем управления на основе четких когнитивных моделей пока требуют развития и осмысления, данный подход является перспективным. Четкие когнитивные модели по сравнению с нечеткими позволяют корректно и с большим быстродействием оценить достижение поставленных целей.

Четкая когнитивная модель представляет собой четкий ориентированный граф:

$$G = (V, E, \omega),$$

где V – множество вершин, вершины (факторы) $V_i \in V, i = 1, 2, \dots, k$ являются элементами (концептами);

E – множество дуг, дуги $e_{ij} \in E, i, j = 1, 2, \dots, n$ отражают взаимосвязи между вершинами V_i и V_j ;

ω – множество весов, которые характеризуют силу влияния между вершинами.

Под концептом могут пониматься переменные, факторы, действия, состояния, индикаторы и другие понятия, относящиеся к моделируемой предметной области. Концепты когнитивной карты могут рассматриваться в качестве системных переменных, значение которых и определяет состояние системы в целом. Выделяют факторы:

- базисные (основные) – описывают суть проблемы;
- целевые – базисные факторы, возможную и желаемую силу и направленность которых необходимо определить;
- управляющие – являются потенциально возможным рычагом воздействия на ситуацию;
- факторы-индикаторы – отражают и объясняют развитие процессов в проблемной ситуации;
- интегральные факторы – по их изменению можно судить об общих тенденциях в данной области.

Четкая когнитивная модель также может быть представлена матрицей отношений (смежности) W^{sys} . Матрица отношений является квадратной матрицей, строки и столбцы которой представлены вершинами графа. Ориентация ребер графа определяется направленностью одних элементов системы на другие.

В условиях, когда система попадает в зону непредвиденных обстоятельств, вершина графа $\omega_i(t)$ называется показателем количественного состояния элемента V , а ребра $e_{ij} = (V_i, V_j)$ – коэффициентами сопротивляемости.

Система находится в состоянии кризиса или отказа в том случае, если хотя бы один из ее основных элементов ниже некоторого допустимого значения. Это значение будем называть критическим значением качественного состояния элемента V . Случай, когда показатель качественного состояния элемента ниже критического уровня, свидетельствует, что элемент не в состоянии выполнять возложенные на него функции или надежно функционировать требуемое время.

Анализ устойчивости когнитивных моделей заключается в определении сбалансированных, согласованных, устойчивых когнитивных структур. Система, описываемая четкой когнитивной моделью, является устойчивой, если значения всех тех переменных концептов, на которые не оказывают влияния внешние воздействия, не изменяются под влиянием любых изменений значений одной или нескольких переменных, вызванных воздействием внешних причин. Анализ устойчивости равновесных состояний четкой когнитивной модели сводится к вычислению собственных значений матрицы W^{sys} .

Под адекватностью четкой когнитивной модели понимается сопоставление полученных результатов с характеристиками системы, которые были при тех же начальных условиях до моделирования. При неудовлетворительных результатах сравнения структура графовой модели проблемной ситуации корректируется.

Выводы. Когнитивное моделирование является на сегодняшний день перспективным, направлением компьютерных наук, охватывающими достаточно широкий класс прикладных задач. Использование в качестве механизма передачи влияния четких отображений (функций) позволяет существенно сократить размерность модели. Разработка методических основ четко-когнитивного моделирования и программных инструментальных средств принятия управленческих решений позволит решить ряд актуальных инженерных проблем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов О.П., Кулинич А.А., Марковский А.В. Анализ влияний при управлении слабоструктурированными ситуациями на основе когнитивных карт // Человеческий фактор в управлении / Под ред. Абрамовой Н.А. – М: Ком Книга, 2006. – С. 313 – 314.
2. Максимов В.И., Качаев С.В., Корноушенко Е.К. Анализ и управление в нестабильной среде // Банковские Технологии – 1999. – №3.

*Антонова А.А.,
Свиридова Т.В.,
Свиридов Д.В.,
Кокорин А.И.,*

Белорусский государственный университет, химический факультет;

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

СОЛЬВОТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СМЕШАННООКСИДНЫХ ФАЗ МОЛИБДЕНА И ВАНАДИЯ

Получение высокоэффективных гетерогенных катализаторов (в том числе и для процессов обессеривания углеводородного сырья) – перспективное направление в развитии современных нефтехимических технологий. Синтез оксидных и смешаннооксидных систем с применением сольвотермической принципов открывает широкие возможности по получению дисперсных фаз и каталитических систем на их основе со строго заданными структурными, размерными и морфологическими характеристиками, за счет варьирования условий проведения процесса в широких пределах. Дополнительные возможности по управлению свойствами получаемой оксидной фазы открываются в случае проведения сольвотермического синтеза с использованием в качестве прекурсоров водных растворов оксикислот переходных металлов, представляющих собой равновесную систему, состоящую из коллоидных частиц, полимеров и олигомеров различной степени полимеризации [1].

Цель настоящего исследования – изучение возможности получения дисперсных систем на основе индивидуальных и смешанных оксидов молибдена и ванадия с использованием сольвотермической технологии, а также исследование их размерно-морфологических и каталитических характеристик. Изучение закономерностей совместно протекающей термостимулированной поликонденсации молибденовой и ванадиевой кислот в водной среде позволило авторам предложить вариант сольвотермического синтеза индивидуальных и смешанных оксидов молибдена и ванадия, приводящий к получению дисперсий в виде частиц различного размера и морфологии.

Анализ полученных результатов показал, что изменение условий проведения синтеза (кислотность среды, температурный режим, длительность проведения процесса, добавка веществ, влияющих на скорость протекания поликонденсационных процессов (таких как поливиниловый спирт, ацетон, поверхностно-активные вещества различной природы (в том числе и неионогенные)), а также характеристик растворов прекурсоров (концентрации исходного раствора, мольного соотношения молибдена и ванадия, предыстории получения и старения водных растворов молибденовой и ванадиевой кислот) является важным фактором, позволяющим эффективно управлять размерно-морфологическими характеристиками частиц получаемой оксидной и смешаннооксидной фаз. Установлено, что с применением сольвотермической технологии могут быть получены индивидуальные и смешаннооксидные дисперсии молибдена и ванадия в виде частиц различного размера (колеблющегося от десятков нанометров до десятков и даже сотен микрометров) и морфологии (аморфные образования, ламелярные конгломераты, иглоподобные частицы, мультимикронные усы, микрометровые четко огранные кристаллы).

Изучена структура и состав получаемых оксидных дисперсий. Показано, что на состав синтезированных смешаннооксидных катализаторов в первую очередь оказывают влияние не условия получения дисперсной фазы, а мольное соотношение молибдена и ванадия в составе прекурсора. В зависимости от содержания молибдена и ванадия могут быть получены как индивидуальные смешаннооксидные фазы MoV_2O_8 , $\text{MoV}_2\text{O}_{7,5}$ и $\text{Mo}_4\text{V}_6\text{O}_{25}$, так и смешаннооксидные фазы, содержащие примеси индивидуальных V_2O_5 и MoO_3 .

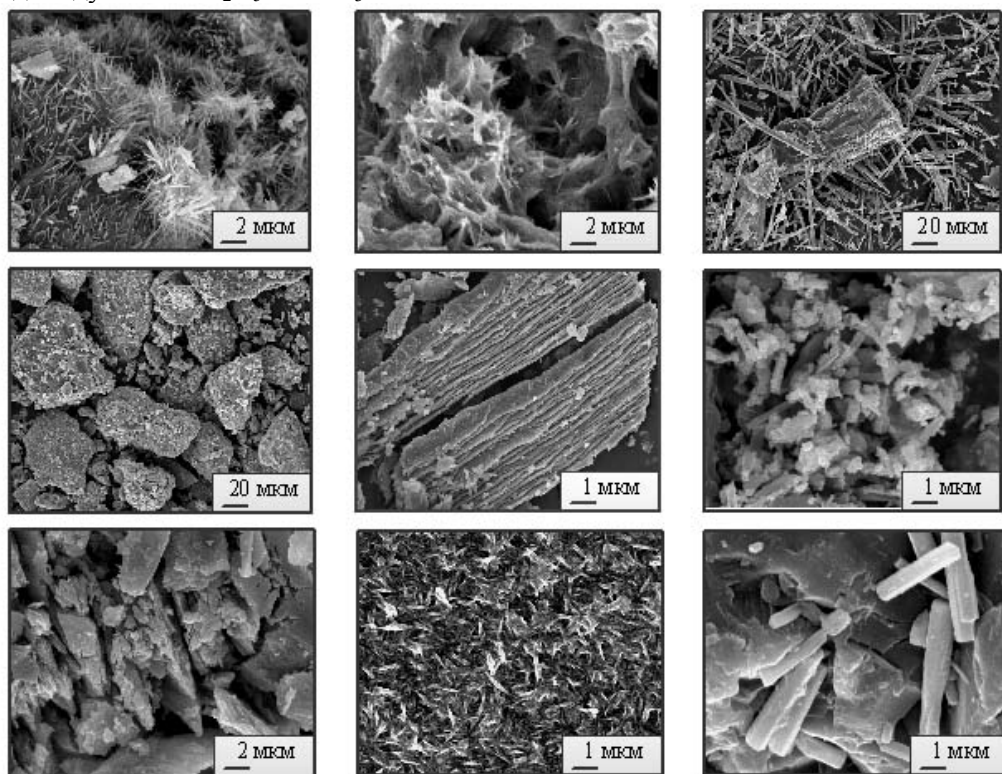


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения дисперсных систем на основе смешанных оксидов молибдена и ванадия, полученных сольвотермическим методом (сканирующая электронная микроскопия)

Оценены каталитические свойства смешаннооксидных дисперсий молибдена и ванадия по отношению к процессам обессеривания углеводородного сырья на примере окисления бензола и додекана в присутствии тиофена. Установлено, что переход от индивидуальных оксидных фаз молибдена и ванадия к смешанным оксидам приводит к существенному (до 2 раз и более)

увеличению каталитической активности дисперсной фазы. Показано, что сольво-термический синтез смешаннооксидных фаз приводит к формированию более высокодисперсных и мелкокристаллических структур по сравнению со стандартными методиками терморазложения молибден- и ванадийсодержащих солей, что смещает каталитическую активность получаемых смешаннооксидных дисперсий в область низких температур (200 °С). Снижение каталитической активности при высоких температурах (более 300 °С) может быть связано с протеканием агрегационных процессов в дисперсиях смешанных оксидов молибдена и ванадия и закономерным снижением доступной активной площади поверхности катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Sviridova, T.V.* Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis In: Molybdenum: Characteristics, Production and Applications / T. V. Sviridova, L. I. Stepanova, D. V Sviridov / Ed. by M. Ortiz et al – NY: Nova Sci. Publishers., 2012.

**Ахметова А.Ф.,
Гатауллина Г.Р.,
Хабирова Т.Г.,**

*Нижнекамский химико-технологический институт
(филиал) ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»*

МЕМБРАННЫЕ РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

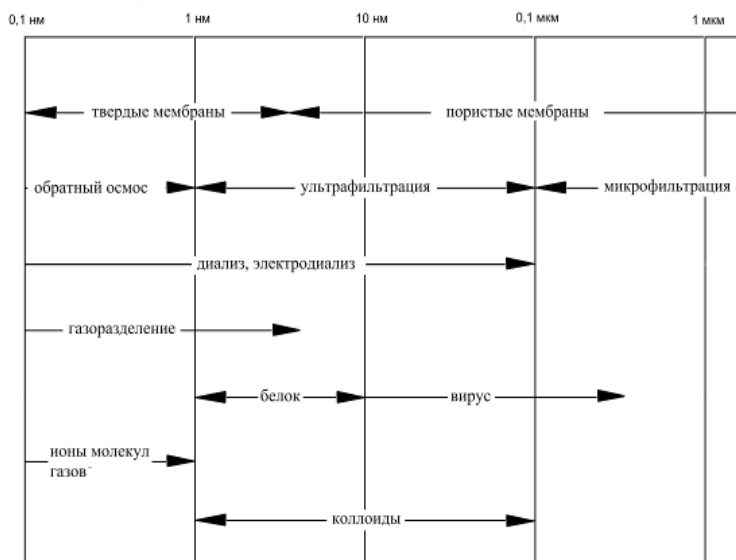
Процессы мембранной сепарации сделали огромный вклад в промышленную сепарацию.

Широко используемые мембранные процессы включают микрофильтрацию, ультрафильтрацию, нанофильтрацию, обратный осмос, электролиз, диализ, электродиализ, газоразделение, паропроницаемость, первапровацию, мембранную дистилляцию и мембранные контакторы. Все процессы за исключением первапровации не вызывают изменение агрегатного состояния и инициируются давлением. Микрофильтрация и ультрафильтрация широко применяются в пищевой промышленности (микрофильтрация пива, ультрафильтрация яблочного сока), биотехнологических разработках, фармацевтической индустрии (изготовление антибиотиков, ректификация белков), очистке воды и сточных вод, микроэлектронной индустрии и прочих. Нанофильтрация и обратный осмос главным образом используют для водоочистительных нужд. Плотные мембраны используют для сепарации газов (удаление CO₂ из природного газа, удаление азота из воздуха, удаление органических паров из воздуха или азота) и иногда в мембранной дистилляции. Позже процесс помог в сепарации азеотропных составов, снизив стоимость процессов дистилляции.

В биомедицине в качестве оксигенаторов крови: пузырьковый, ситчатый, дисковый, мембранный оксигенаторы и оксигенаторы на жидкой мембране.

В основном мембраны применяют в аналитической химии (ион – селективные мембранные электроды), мембранные датчики на газы, мембранные методы аналитического разделения и т.д.

Типы мембранных процессов.



Искусственная мембрана обычно представляет собой жесткую селективно-проницаемую перегородку, разделяющую массообменный аппарат на две рабочие зоны, в которых поддерживаются различные давления и составы разделяемой смеси. Некоторые мембраны работают в широком диапазоне мембранных операций, таких, как микрофильтрация, ультрафильтрация, обратный осмос, первапорация, сепарация газа, диализ или хроматография.

Полимерные мембраны возглавляют рынок в промышленной сепарации, потому что достаточно конкурентоспособны по эксплуатационным и экономическим параметрам. Полимер должен быть пригодным к разработке мембраны по таким параметрам как устойчивость и взаимодействие полимерных связей, пространственная однородность, полярность полимерных связей и его функциональная группа. Полимеры могут быть аморфными и полукристаллическими по структуре (также иметь различную температуру плавления), влияющие на параметры применения мембраны. Также немаловажными являются доступность и адекватная стоимость для формирования критерия низкой стоимости мембранного процесса. Многие мембранные полимеры дополняются примесями, модифицируются или добавляются как примесь для улучшения их параметров. В синтезе мембран наиболее распространены ацетат целлюлозы, нитраты и сложные эфиры (CA, CN и CE), полисульфон (PS), полиэстер сульфон (PES), полиакрилонитрил (PAN), полиамид, полиимид, полиэтилен и полипропилен (PE и PP), политетрафлюорэтилен (PTFE), поливинилоэденохлорид (PVDF), поливинилхлорид (PVC)

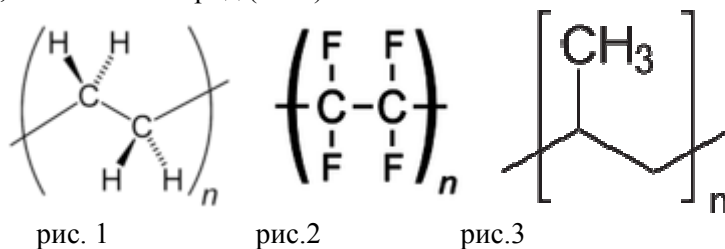
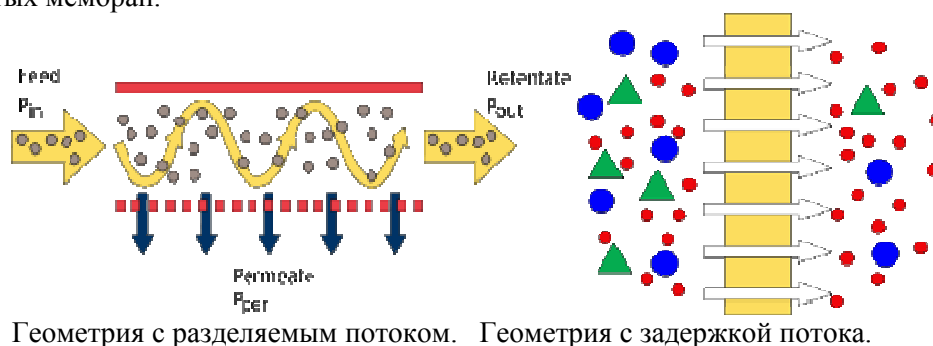


Рис.1 – Полиэтилен(PE), рис.2 политетрафлюорэтилен (PTFE), рис.3 - полипропилен (PP).

Пористые мембраны востребованы на отделении больших молекул как коллоидные частицы, большие биомолекулы (протеины, ДНК, РНК) и элементов фильтруемого состава.

Структура пористой мембраны зависит от базового полимера, растворителя, концентрации компонентов, молекулярного веса, температуры и времени пребывания в растворе. Наиболее толстые пористые мембраны иногда можно отнести к наиболее тонким плотным мембранам, сформировав ассиметричную мембранную структуру. Последние обычно изготавливают склеиванием плотных и пористых мембран.



Уровень смачиваемости мембранной поверхности вычисляется из угла контакта. Величина угла контакта, известная как явление смачиваемости, имеет существенную важность в характеристике процесса капиллярного течения.

Угол контакта находится решением уравнения Юнга для сил поверхностного натяжения:

$$\gamma_{LG} \cdot \cos\theta + \gamma_{SL} = \gamma_{SG}.$$

θ_c - Угол контакта капли жидкости со смачиваемой твердой, устойчивой к растворению поверхностью

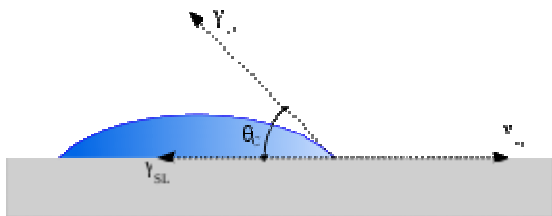


рис. 4

Сбалансированы 3 силы натяжения относительно твердого тела/газа (γ_{SG}), твердого тела/жидкости (γ_{SL}) и жидкости/газа (γ_{LG}).

Поверхность с меньшим углом контакта имеет лучшие характеристики ($\theta=0^\circ$ - идеальная смачиваемость). В некоторых случаях жидкости с низким поверхностным натяжением как алкоголь или поверхностно активные составы применяются для увеличения увлажнения несмачиваемых поверхностей мембран.

Таким образом, перспективы широкого внедрения мембранных процессов, например, для очистки и разделения различных растворов связаны с экологической безопасностью и энергетической эффективностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. С.-Т. Хванг, К. Каммермейер «Мембранные процессы разделения», пер. с англ. Под ред. проф. Дытнерского Ю.И. – М.: Химия, 1981.-464 с, ил.
 2. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А.» Примеры и задачи по курсу ПАХТ»: учебное пособие для вузов под ред. чл. – корр. АН России П.Г. Романкова. _ 12-е изд., стереотипное. Перепечатка с издания 1987г. М.: ООО ТИД «Альянс», 2005.-576 с.
- Хабирова. Т. Г. Оценка 5

**Башаров М.М.,
Тараскин М.М.,
Исхаков А.Р.,**

ФГБОУ ВПО «Казанский государственный энергетический университет»

МОДЕЛИ ПЕРЕНОСА ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ В ГАЗАХ

В работе используется подход представления переноса тонкодисперсной фазы в газах как разновидность диффузионного процесса [1]

Рассмотрим уравнение конвективного массопереноса частиц в одномерной постановке.

На вход трубчатого контактного устройства поступает газ с концентрацией тонкодисперсной фазы C_n . По мере движения газа за счет различных механизмов происходит миграция (движение к стенке) дисперсной фазы. Так длина контактной трубки на порядок больше ее диаметра можно свести трехмерную задачу к одномерной и рассматривать изменение концентраций частиц только по вертикальной координате OZ , т.е. от входа смеси к выходу.

Тогда уравнение массопереноса частиц получит вид

$$u_z \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_d \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (1)$$

где C - концентрация смеси; z - вертикальная координата; D_d - коэффициент турбулентного переноса частиц; u_z - скорость газа.

Примем в ядре потока (т.е. за пределами пристенного слоя) коэффициент $D_d = \text{const}$.

Используем известный подход, когда влияние переноса дисперсной фазы к стенке (или межфазной поверхности) в уравнении переноса учитывается в виде объемного источника массы.

В общем виде источник массы записывается в форме:

$$r = \frac{M}{V} = \frac{jF}{V}, \quad (2)$$

где M - количество массы перешедшей из одной фазы в другую, кг/с; V - рабочий объем контактного устройства, м³; j – поток массы, кг / (м² с); F - поверхность контакта (стенок), м².

Локальный поток массы дисперсной фазы в теории газоочистки записывают в форме аналога уравнения массоотдачи:

$$j = \beta_d C_\infty, \quad (3)$$

где β_d - коэффициент скорости переноса частиц (аналог коэффициента массоотдачи); \tilde{N}_∞ - концентрация частиц в ядре потока.

В теории турбулентной миграции частиц в газах [1] $u_t = \beta_d$ - скорость турбулентной миграции, м/с.

С учетом выше изложенных допущений уравнений (1) при $u_z = u_{\tilde{n}\delta}$ получит вид

$$u_{\tilde{n}\delta} \frac{\partial c}{\partial z} = D_d \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{\beta_d C_\infty F}{V}. \quad (4)$$

В итоге получен аналог известной однопараметрической диффузионной модели структуры потоков в аппаратах с источником массы.

В диффузионной модели коэффициент турбулентной диффузии заменяют на коэффициент обратного (продольного) перемешивания, который учитывает неоднородности и турбулентный перенос.

При $H \gg d$, т.е. если длина трубки значительно больше диаметра можно допустить малый вклад перемешивания по высоте. Тогда уравнение получит вид

$$u_{\tilde{n}\delta} \frac{\partial \tilde{n}}{\partial z} = \frac{\beta_d C_\infty F}{V}. \quad (5)$$

Для решения данного уравнения перейдем к конечным разностям

$$u_{\tilde{n}\delta} \frac{\tilde{N}_{i-1} - C_i}{\Delta z_i} = \frac{\beta_d F C_\infty}{V_i}, \quad (6)$$

где $i=1,2,\dots,n$, n - число ячеек (шаг интегрирования);

Δz_i - длина ячейки; $\beta F/V = \beta a$ - объемный коэффициент, 1/с.

Из уравнения (6) найдем концентрацию дисперсной фазы в i -й ячейке

$$\tilde{N}_i = \frac{C_{i-1}}{1 + \frac{\beta_d a \Delta z_i}{u_{\tilde{n}\delta}}} \quad (7)$$

С учетом принятых допущений по выражению (7) можно быстро вычислить профиль концентрации по высоте трубки и определив конечную концентрацию найти КПД разделения.

Следует отметить, что эффективность газоочистки (как и теплообменных процессов) часто связывают с гидравлическим сопротивлением рабочей зоны аппарата (т.е. за исключением местных сопротивлений). Такой подход получил название «энергетический метод определения эффективности газосепараторов». По аналогии с процессами тепло- и массообмена степень очистки в энергетическом методе связывают с числом единиц переноса N :

$$\eta = 1 - \exp(-N). \quad (8)$$

Зависимость N связывают с удельными энергозатратами \dot{A} (Дж/м³) на осаждение (улавливание) дисперсной фазы.

В теории массообмена число единиц переноса записывается в виде

$$N = \int_{C_K}^{C_j} \frac{dy}{C_\infty - C_{\tilde{a}\delta}} = \frac{\beta_d \rho_{\tilde{a}} F}{G}, \quad (9)$$

G- массовый расход газа, кг/с.

Так, например, для трубчатого контактного устройства: $F = \pi d \cdot L$; $G = S V_{\tilde{a}} \rho_{\tilde{a}}$, где L - длина трубки, м; d - диаметр трубки, м; S - площадь поперечного сечения трубки, м², $V_{\tilde{a}}$ - объемный расход газа, м³/с, $u_{\tilde{a}\delta}$ - средняя скорость газа, м/с. Тогда из (9) имеем число единиц переноса в виде

$$N = \frac{4\beta_d L}{u_{\tilde{a}\delta} d}$$

и из (8) получим эффективность разделения

$$\eta = 1 - \exp\left(-4 \frac{\beta_d L}{u_{\tilde{a}\delta} d}\right). \quad (10)$$

Для определения коэффициента переноса частиц β_d используем полуэмпирические зависимости Mc Coy Hanratty [1]

$$u_t^+ = 3,25 \cdot 10^{-4} (\tau^+)^2 \tau^+ < 22,9 \quad (11)$$

$$u_t^+ = 0,17 \tau^+ > 22,9 \quad (12)$$

где $\tau^+ = \tau_\delta u_*^2 / \nu_{\tilde{a}}$ - безразмерное время релаксации; $\tau^+ = d^2 \rho_{\tilde{a}} / (18 \rho_{\tilde{a}} \nu_{\tilde{a}})$ - время релаксации, с; u_t^+ - приведенная скорость турбулентного осаждения $u_t^+ = u_t / u_*$;

u_* - динамическая скорость трения на стенке канала, м/с.

Как отмечено выше $\beta_d = u_t$.

Одним из основных параметров в выражениях (11) и (12) является динамическая скорость, которая находится обычно из уравнений баланса сил или используя среднюю скорость диссипации энергии [2].

Для осесимметричного потока в цилиндрическом канале известно выражение

$u_* = u_{cp} \sqrt{\lambda/8}$, где λ - коэффициент гидравлического сопротивления.

По вышеприведенным выражениям вычислена эффективность очистки газов от дисперсной фазы. Получено удовлетворительное согласование ($\pm 2-3\%$) результатов решения уравнения (7) с расчетами по выражению (10).

ЛИТЕРАТУРА

1. Медников Е.П. Турбулентный перенос и осаждение аэрозолей. М.: Энергия, 1980.
2. Лаптев А.Г., Фарахов М.И. Разделение гетерогенных систем в насадочных аппаратах. Казань: КГЭУ, 2006.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОТВОРНОЙ СПОСОБНОСТИ УГЛЕЙ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ ТЕХНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Основным потребителем углей кузнецкого бассейна являются металлургическая, коксохимическая и химическая промышленность[1]. Качество продукции этих производств, а так же такие важные технико-экономические показатели как время эксплуатации аппаратуры и степень ее износа существенно зависит не только от условий технологического процесса, но и от качества используемого угля и кокса. В свою очередь, качество кокса определяется качеством исходного сырья для его получения. Этим сырьем является уголь. Согласно нормативным документам при поставке угля для коксохимической промышленности поставщик обязан указывать показатели качества в сопроводительных документах, однако данные технического анализа сами по себе не несут информации, необходимой потребителю для принятия решения о возможности или невозможности использования угля в том или ином процессе[2,3,4]. По этой причине, данные, предоставляемые поставщиком, должны быть дополнительно проанализированы потребителем. Для этого могут быть использованы методы математической статистики.

Объектом исследования являлись угли, добываемые на разрезе «Черниговский». Показатели их качества, представленные в качестве исходных данных к настоящей работе, можно условно разделить на две группы по уровню трудоемкости анализов, которые необходимы для их определения. Так, определение теплотворной способности и пластометрических показателей являются сложными и трудоемкими процессами, кроме того не каждый потребитель угля имеет лабораторию технически оснащенную для проведения подобных испытаний. Однако потребителю зачастую необходимо знать, какой теплотворной способностью обладает уголь.

Поэтому необходимо исследование зависимостей показателей качества угля друг от друга и дальнейшее их количественное описание в случае их существования. Эти зависимости могут найти практическое применение, а именно в качестве модели для приблизительного прогнозирования теплотворной способности и пластометрических показателей при наличии данных технического анализа, предоставляемых поставщиком в сопроводительной документации, без проведения трудоемких исследований.

Целью выполнения данной работы являлось:

1. Исследование свойств углей разреза Черниговский на наличие качественных зависимостей теплотворной способности и пластометрических показателей от показателей технического анализа.
2. Количественное описание этих зависимостей с помощью методов математической статистики.
3. Оценка возможности практического применения полученных уравнений.

Изменения теплоты сгорания прежде всего связаны с изменением влажности или зольности углей или обоих этих показателей вместе. При снижении теплоты сгорания увеличивается влажность готовой пыли, ухудшаются характеристики ее воспламенения, повышается минимальная паропроизводительность котлов, при которых они могут устойчиво работать без дополнительной подачи мазута или газа (подсветка факела мазутом или газом).

Из-за снижения максимальной производительности сепараторов-пароперегревателей (СПП) по сушке и размолу, снижается максимально возможная паропроизводительность котлов, т.е. снижается возможный диапазон изменения нагрузки котлов. Обычно при этом снижаются температуры газов в топке и газоходах котлов, не выдерживаются расчетные параметры пара (температура и давление), снижается средняя эксплуатационная нагрузка котлов и, в конечном счете, ухудшаются все их экономические показатели (снижается коэффициент полезного действия (КПД), увеличивается удельный расход топлива на отпущенный кВт*ч, удельный расход электроэнергии на собственные нужды, увеличиваются потери тепла с механическим недожогом и уходящими газами, возникает перерасход топлива).

Снижение теплоты сгорания и соответственное снижение паропроизводительности котлоагрегатов не всегда может быть компенсировано подсветкой мазутом/газом или увеличением расхода угля. Следствием этого является снижение располагаемой мощности ТЭС.

При улучшении качества сжигаемого угля происходит в целом обратная картина, и экономичность может даже в некоторых случаях улучшаться, но из-за повышения температур газов в топках и газоходах котлов, повышается вероятность увеличения шлакования топок и конвективных поверхностей нагрева котлов. Кроме того, увеличивается содержание вредных газовых выбросов (NO_x и SO_2) [5].

Целью исследования являлось выявление наличия зависимости теплотворной способности от технических характеристик углей (зольность, влажность, выход летучих веществ, содержание серы). Для этого в работе использовались методы корреляционного и регрессионного анализа.

Полученные уравнения имеют вид

$$Q = 8405.9 - 106.9Ad \quad (1)$$

$$Q = -44661.5 + 4122.9V^{daf} - 80.5(V^{daf})^2 \quad (2)$$

$$Q = 2486.4 + 1963.1W - 170.7W^2 \quad (3)$$

Для более точного описания была проведена оценка достоверности аппроксимации. По наибольшей величине достоверности аппроксимации были выбраны следующие уравнения

$$Q = -0.0882Ad^3 + 1.0721Ad^2 - 96.846Ad + 8341 \quad (4)$$

$$Q = 15.724(V^{daf})^3 - 1214.8(V^{daf})^2 + 32328V^{daf} - 261628 \quad (5)$$

$$Q = 141.6W^3 - 2293.3W^2 + 12226W - 13473 \quad (6)$$

Согласно проведенным расчетам, максимальная погрешность не превышает: для уравнения (1) 1%, для уравнения (2) 1,1%, для уравнения (3) 3%, для уравнения (4) 1,1%, для уравнения (5) 1,1%, для уравнения (6) 0, 3%. То есть, по уравнениям (1), (2), (4), (5) и (6) можно проводить расчет с достаточно высокой точностью.

Таким образом, в ходе проделанной работы получены уравнения, количественно описывающие зависимость теплотворной способности от зольности, выхода летучих веществ и влажности.

В случае зольности и выхода летучих веществ предпочтительнее использование уравнений линейного вида и полинома второго порядка соответственно, поскольку, в случае описания этих зависимостей полиномами третьего порядка, вычисление коэффициентов в уравнении регрессии представляет собой куда более сложную задачу.

Качественно вид этих зависимостей, согласно [6], определяется маркой угля, и является индивидуальным для каждого месторождения.

Расчет теплотворной способности по полученным уравнениям может проводиться в реальных условиях при поставке сырьевого угля для дальнейшего использования. При этом предпочтительнее всего использовать уравнение (1).

Проблема составления математических зависимостей тех или иных показателей качества угля друг от друга стоит особенно остро для коксохимических производств, а так же предприятий, использующих уголь в качестве сырья для получения энергии. Нормативной документацией регламентируется содержание сопроводительных документов для угольного сырья, однако для поставщика определение наиболее важных показателей, таких как теплотворная способность, является необязательным.

Это вынуждает потребителя оборудовать дополнительные лаборатории для их определения. Это требует дополнительных финансовых затрат на оборудование, обучение персонала. Сами анализы трудоемки и требуют определенных временных затрат, что не всегда может быть обеспечено в условиях непрерывного производства. Однако данные о теплотворной способности предприятиям необходимы. Расчет по статистическим уравнениям в этом случае оказывается альтернативой, поскольку не требует ни финансовых, ни временных затрат.

В ходе работы были:

1. Выявлены зависимости теплотворной способности угля от его зольности, влажности и выхода летучих веществ. Их вид определяется маркой угля, и является индивидуальным для каждого месторождения. В данном случае для углей марки КСН разреза Черниговский Кузнецкого угольного бассейна с ростом зольности в пределах 3-18% теплотворная способность уменьшается на 1800 ккал/кг, с увеличением выхода летучих веществ с 21,5 до 26,5%-увеличивается на 1300 ккал/кг, с увеличением содержания влаги с 3,3 до 7,0%-увеличивается на 1000 ккал/кг.

2. Получены статистические математические модели для расчета теплотворной способности на основании данных технического анализа. Они позволяют производить расчет с малой погрешностью и имеют вид

$$Q = 8405.9 - 106.9Ad$$

$$Q = -44661.5 + 4122.9V^{daf} - 80.5(V^{daf})^2$$

$$Q = 141.6W^3 - 2293.3W^2 + 12226W - 13473$$

3. Определено, что наиболее приемлемым для расчета является уравнение, позволяющее определить теплотворную способность через зольность. Такой вывод сделан на основании ряда причин:

- а) при построении статистической модели в этом случае использовалось максимальное число экспериментальных точек;
- б) ошибка при расчете теплотворной способности по данному уравнению минимальна и не превышает 1%.
- в) линейное уравнение самое простое и не требует трудоемких вычислений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Щадов В.М. Угольная промышленность России: стратегия и потенциал будущего//Уголь.- 2005г.-№3.-с.3-5.
2. ГОСТ 25543-88 Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам.
3. ГОСТ Р 51588-2000 Угли каменные и антрациты Кузнецкого и Горловского бассейнов для технических целей. Технические условия
4. ГОСТ 30313-95 Угли каменные и антрациты (Угли среднего и высокого рангов). Кодификация.
5. <http://www.sigma08.ru/jur3-8.htm>
6. Крым В.С. Химия твердого топлива/ В.С.Крым.-Киев:Типография государственного научно-технического издательства Украины, 1934.-285 с.

*Воробьев П.Б.,
Михайловская Т.П.,
Югай О.К.,
Серебрянская А.П.,*

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АММОНОЛИЗА МЕТИЛАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ВАНАДИЙОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Разработанная в Институте химических наук реакция окислительного аммонолиза органических соединений [1] является наиболее рациональным методом получения моно- и дицианпроизводных бензола и пиридина - полупродуктов для термостойких полимеров, лекарственных препаратов и химических средств защиты растений и в настоящее время занимает одно из важных мест среди других процессов основного органического синтеза. В промышленных масштабах производят акрилонитрил из пропилена [2, 3], бензонитрил из толуола, м- и п-дицианбензолы из м- и п-ксилолов [4-6], амид никотиновой кислоты (витамин РР) из 3-метилпиридина [7]. При разработке технологических процессов важную роль играют их кинетические модели [8], адекватно описывающие механизм каталитической реакции [9].

Целью данной работы является построение кинетических моделей ряда важных в практическом отношении процессов окислительного аммонолиза метилароматических соединений на модифицированных ванадийоксидных катализаторах. Кинетику изучали в проточном реакторе идеального смешения [10], позволяющем непосредственно определять скорости расходования исходного вещества и накопления продуктов реакции. При использовании такого реактора кинетическая модель представляет собой систему алгебраических уравнений, которая обычно решается с помощью численных методов. Кинетические уравнения стадий выводили с применением теории стационарных реакций Хориути-Темкина [11, 12]. Интерпретация экспериментальных данных проводилась на основании механизма Лэнгмюра с одноцентровой адсорбцией промежуточных веществ и активированных комплексов на однородной поверхности [13]. Судя по литературным данным и нашим результатам, во многих случаях эти допущения позволяют получать кинетические уравнения стадий, с достаточной точностью описывающие экспериментальные данные. При поиске оптимальных значений констант скорости стадий в качестве критерия близости расчетных и экспериментальных величин наблюдаемых скоростей принята функция отклонений, соответствующая нормальному закону распределения ошибок эксперимента. Оптимальные значения констант скорости стадий и адсорбционного равновесия находили на ЭВМ из условия минимизации функции отклонений, представленной в неявном виде, с помощью метода сопряженных градиентов

[14]. При вычислении составляющих градиента минимизируемой функции многих переменных использовали численное дифференцирование [15]. Во избежание накопления ошибок округления расчеты вели с двойной точностью.

В некоторых случаях использовался интегральный проточный реактор из нержавеющей стали 1X18H9T диаметром 22 мм и высотой 1200 мм. Для улучшения теплораспределения и выравнивания температурного профиля в слое катализатора трубка была запрессована в толстостенный алюминиевый блок. Обогревателем служила многосекционная электрическая печь. В реакционную трубку в пяти равномерно распределенных по высоте точках были введены пробоотборники контактных газов. Специальными опытами была установлена равномерность распределения температур по слою катализатора и отсутствие искажающего влияния тепло- и массопереноса [16, 17]. Кинетическая модель реакции, осуществляемой в открытой системе с постоянным давлением [18], представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений, численное интегрирование которой осуществляли методом Гира [19]. Оптимальные значения констант скорости стадий находили из условия минимизации суммы квадратов отклонений между экспериментальными и расчетными концентрациями реагентов с помощью метода Пауэлла [14].

На основе экспериментальных данных, полученных в безградиентном реакторе, проведено математическое моделирование кинетики окислительного аммонолиза изомерных ксилолов на ванадий-титан- и ванадий-цирконийоксидных катализаторах. Установлено, что динитрилы изофталевой и терефталевой кислот образуются из м- и п-ксилолов по параллельно-последовательной схеме. Оксиды углерода образуются в результате глубокого окисления исходных соединений. Сопоставление величин констант скорости отдельных стадий процессов показало, что метильная группа п-ксилола более реакционноспособна. Электронноакцепторная цианогруппа, расположенная в м- и п-положениях к метильной группе, увеличивает ее реакционную способность в условиях окислительного аммонолиза.

Окислительный аммонолиз о-ксилола характеризуется рядом особенностей, обусловленных положением метильных групп в исходном углеводороде, в силу чего протекает образование не только фталодинитрила, но и фталимида. Одним из первичных продуктов окислительного аммонолиза о-ксилола является о-толунитрил. Его цианогруппа в ходе окислительной реакции способна взаимодействовать с соседним метильным заместителем. По этой причине под влиянием молекулярного кислорода и оксидного катализатора в присутствии аммиака и без него о-толунитрил может превращаться во фталимид. Математическая обработка экспериментальных данных по кинетике окислительного аммонолиза о-ксилола на ванадий-титан- и ванадий-цирконийоксидных катализаторах позволила установить наиболее вероятный механизм превращения исходного и промежуточных веществ и рассчитать константы скорости стадий. Согласно расчетам, в изученных условиях продукты глубокого окисления образуются только из исходного о-ксилола, а о-толунитрил, фталонитрил и фталимид стабильны. о-Ксилол превращается в о-дицианбензол по параллельно-последовательной схеме. Как и в случае с м- и п-ксилолами, сформировавшаяся на начальной стадии электроноакцепторная цианогруппа способствует увеличению реакционной способности второго метильного заместителя. В целом, изучение кинетики изомерных ксилолов показало, что V-Zr-оксидный катализатор проявил значительно более высокую каталитическую активность, чем V-Ti-оксидный, при высокой селективности образования продуктов с сохранившимся углеродным скелетом. В результате проведенных исследований разработаны модифицированные ванадийоксидные катализаторы, позволяющие получать из м-ксилола м-толунитрил или изофтолонитрил с выходом 50 %, из п-ксилола – п-толунитрил (73 %) или терефталонитрил (83 %), из о-ксилола – о-толунитрил (72 %), фталодинитрил (75 %) или фталимид (84 %).

В безградиентном реакторе изучены кинетические закономерности окислительного аммонолиза изомерных метилпиридинов на ванадийоксидном катализаторе. Установлено, что экспериментальные данные адекватно описываются моделью, основанной на законе действующих масс Лэнгмюра-Темкина для однородной поверхности [13]. Определены кинетические параметры процессов (константы скорости, предэкспоненциальные коэффициенты, энергия активации стадий и теплоты адсорбции), которые могут быть использованы при проектировании промышленного реактора. В результате проведенных исследований созданы оксиднованадиевые катализаторы, позволяющие получать с высокими выходами 2-цианпиридин (92 %), 3-цианпиридин (96 %) и 4-цианпиридин (95 %) из соответствующих метилпиридинов. Кинетические константы в совокупности с результатами квантово-химических расчетов использованы для сопоставления химического строения метилпиридинов и их реакционной способностью.

Реакция окислительного аммонолиза 2,6-диметилпиридина может быть использована в синтезе полупродуктов для ценных фармацевтических препаратов пармидин, диколин и димеколин [20, 21], а

также при получении термостойких гетероциклических полимеров [22]. Нами в проточном интегральном реакторе изучена кинетика этой реакции на катализаторе с мольным отношением $V_2O_5:TiO_2=1:16$ и построена кинетическая модель, адекватно описывающая результаты эксперимента. Основным продуктом реакции был 2-циан-6-метилпиридин, который в наиболее благоприятных условиях (653 К, мольное отношение исходное вещество : кислород (воздуха) : аммиак =1:66:21, время контакта 0,376 с) был получен с выходом 70 % и селективностью 91 %. Выход 2,6-дицианпиридина не превышал 25 %. Кроме того, в катализатах опытов обнаружены 2-цианпиридин и продукт окислительной деструкции – диоксид углерода. В соответствии с выявленным наиболее вероятным механизмом реакции 2,6-дицианпиридин образуется по двум независимым маршрутам: через промежуточную стадию формирования 2-циан-6-метилпиридина и путем параллельного превращения обоих метильных заместителей исходного вещества. Согласно расчетам в изученных условиях 2,6-дицианпиридин не подвергается деструктивному окислению.

Таким образом, в результате изучения кинетики окислительного аммонолиза изомерных ксилолов, а также ряда моно- и диметилпроизводных пиридина построены кинетические модели процессов синтеза важных в практическом отношении нитрилов ароматических и пиридинкарбоновых кислот, которые могут быть использованы при проектировании химических реакторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Суворов Б.В. Окислительный аммонолиз органических соединений. Алма-Ата: «Наука» КазССР. 1971. 210 с.
2. Heyner E., Seeboth H. Zur katalytischen Bildung von Nitrilen aus Kohlenwasserstoffen, Ammoniak und Luft in der Gasphase (Ammonoxydation) // Chem. Techn. 1969. Bd. 21, No. 5. S. 301-306.
3. Monsanto announces world's largest acrylonitrile plant // Chem. a. Ind. 1974, No. 4. P. 119-120.
4. Kudo T. Production of aromatic nitriles // Chem. Econ. and Eng. Rev. CEER. 1970. Vol. 2, No. 7. P. 43-47.
5. Oga T., Ito M. Method of production of isophthalonitriles by the process of "SDK" // Jap. Ind. Assoc. Mon. 1972. Vol. 25, No. 9. P. 449-452.
6. Isophthalonitrile // Hydrocarbon Process. 1975. Vol. 54, No. 11. P. 153.
7. Chuck R. Technology development in nicotinate production // Applied Catalysis A: General. 2005. V. 280, Issue 1. P. 75-82.
8. Тимошенко В.И. Кинетическое обеспечение реакций промышленного катализа. Требования и задачи развития // Хим. пром. 1986, № 8. С. 453-456.
9. Слинко М.Г., Товбин Ю.К. Механизм реакции - основа математического моделирования каталитических процессов // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28, вып. 1. С. 165-176.
10. Любарский А.Г., Горелик А.Г., Сальникова О.Н. и др. Кинетика каталитического окисления бензола в малеиновый ангидрид // Нефтехимия. 1978. Т. 18, № 3. С. 397-403.
11. Horiuti J., Nakamura T. Stoichiometric Number and the Theory Of Steady Reaction // Ztschr. Phys. Chem. N.F. - 1957. Bd. 11, No. 5/6. S. 358-365.
12. Темкин М.И. Теория стационарных реакций. // В сб.: Научные основы подбора и производства катализаторов. Новосибирск: Изд. СО АН СССР, 1964. С. 46-67.
13. Снаговский Ю.С., Островский Г.М. Моделирование кинетики гетерогенных каталитических процессов. М.: Химия, 1976. 248 с.
14. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование: Пер. с англ. М.: Мир. 1975. 534 с.
15. Деннис Дж., мл., Шнабель Р. Численные методы безусловной оптимизации и решения нелинейных уравнений. Пер. с англ. М.: Мир. 1988. 440 с.
16. Денбиг К.Г. Теория химических реакторов. Москва, 1968. 192 с.
17. Слинко М.Г. Моделирование и оптимизация каталитических процессов. Москва, 1965. С. 3-15.
18. Горский В.Г. Планирование кинетических экспериментов. Москва, 1984. 241 с.
19. Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А. Вычислительные методы в химической кинетике. Москва, 1984. 280 с.
20. Шварц Г.Я. Пармидин - новый антиатеросклеротический препарат // Хим.-фарм. ж. 1977. № 11. С. 139-143.
21. Яхонтов Л.Н., Волжина О.Н., Глушаков С.Н. и др. Разработка метода получения препарата пармидина // Хим.-фарм. ж. 1980. № 11. С. 77-83.
22. Брилл У., Бейкер Ж. Ароматические дикарбоновые кислоты, их эфиры и хлорангидриды. В кн.: Мономеры для поликонденсации. М.: Мир. 1976. С. 403-405.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ РЕШЕНИЯ ОСНОВНОЙ ЗАДАЧИ УПРАВЛЕНИЯ ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ СИСТЕМ НЕФТЕХИМИИ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Математический аппарат основной задачи управления (ОЗУ) [1] универсален и находит широкое применение в области проектирования, управления и оптимизации технологическими процессами нефтехимии и нефтепереработки.

Представление основных требований, предъявляемых к технологическому процессу, в виде двусторонних или односторонних ограничений на показатели функционирования является характерным для технологических регламентов, технических заданий на проектирование и, наконец, ГОСТов, регламентирующих качественные характеристики продуктов нефтехимии и нефтепереработки. В этой связи применение методов решения ОЗУ в комплексе с классическими и современными методами оптимизации является весьма эффективным инструментом при проектировании как отдельных аппаратов, так и сложных химико-технологических систем.

Развитие данных методов нашло применение в задачах проектирования и определения состояния входа массообменных и реакционных аппаратов.

Математическое описание процесса многокомпонентной ректификации представлено уравнениями материального и теплового балансов, фазового равновесия и гидравлического расчета. Удовлетворительное функционирование характеризуется качественным составом продуктов получаемых на выходе ректификационной колонны, а также приведенными энергетическими затратами. Необходимое и достаточное условие существования решения задачи проектирования процесса [2]:

$$\Gamma_0(u, v) = \min_{u \in U} \max_{k=1,2,\dots,2m} \gamma_k(u, v) \leq 1 \quad \forall v \in V_0 \subset X \quad (1)$$

позволяет определить проектируемые параметры процесса u (число тарелок; номер тарелки ввода питания; диаметр и высота аппарата; флегмовое число; температура и давление верха колонны; доля отбора потоков компонентов) и область изменения параметров сырья v (состав, расход и теплофизические характеристики), в пределах которой проектируемые параметры являются постоянными. Возможность определения области изменения входных параметров особенно актуально в силу непостоянства сырьевых источников, поступающих на переработку.

Условие (1) использовано в задаче проектирования и реконструкции ректификационной установки разделения водногликолевого раствора. Результаты реконструкции внедрены на заводе окиси этилена ОАО «Нижнекамскнефтехим».

Рассмотрим процессы, состоящие из N последовательно соединенных аппаратов (рис. 1).

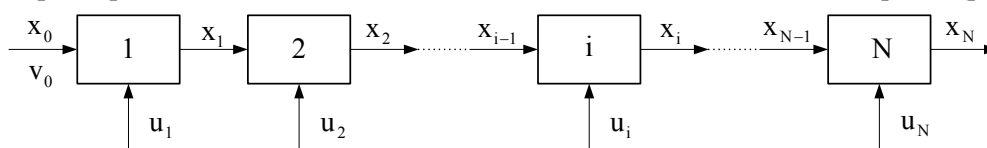


Рис. 1. Многостадийный процесс последовательной переработки сырья

Математическое описание отдельных аппаратов:

$$x_i = f_i(x_{i-1}, u_i), \quad i = 1, 2, \dots, N,$$

где $x_i = (x_{i,1}, x_{i,2}, \dots, x_{i,n})$, $x_{i-1} = (x_{i-1,1}, x_{i-1,2}, \dots, x_{i-1,n})$ соответственно векторы выходных и входных параметров i -го аппарата, $u_i = (u_{i,1}, u_{i,2}, \dots, u_{i,r})$ – вектор проектируемых параметров аппарата, N – число аппаратов.

Показатели удовлетворительной работы отдельных аппаратов

$$r_{k,i} = r_{k,i}(x_{i-1}, u_i), \quad k = 1, 2, \dots, m; \quad i = 1, 2, \dots, N.$$

Показатели удовлетворительного функционирования процесса агрегированы из показателей отдельных аппаратов

$$R_k = \sum_{i=1}^N r_{k,i}(x_{i-1}, u_i), \quad k = 1, 2, \dots, m.$$

Удовлетворительное функционирование технологического процесса характеризуется условиями, когда его показатели функционирования не выходят за допустимые границы

$$a_k \leq R_k = \sum_{i=1}^N r_{k,i}(x_{i-1}, u_i) \leq A_k, \quad b_{k,i} \leq r_{k,i}(x_{i-1}, u_i) \leq B_{k,i}, \quad k = 1, 2, \dots, m, \quad i = 1, 2, \dots, N; \quad \forall v_0 \in V_0.$$

Задача отличается высокой размерностью. В работе [3] получено функциональное уравнение, аналогичное уравнению Беллмана в теории динамического программирования дискретных процессов.

$$S_N(x_0, v_0) = \min_{u_1 \in U} \left[\max_{k \in \{1, 2, \dots, 2m\}} h_k(x_0, v_0, u_1) + S_{N-1}(f_1(x_0, v_0, u_1)) \right], \quad S_N(x_0, v_0) \leq 1. \quad (2)$$

Зная решение минимаксной задачи для $N-1$ последних аппаратов процесса и зависимость минимального значения критерия $\Gamma_{0, N-1}$ от x_1 , возможно определить вектор проектируемых параметров для первого аппарата $u_1 \in U$.

Условия (2) использованы в алгоритмах, на основе которых выполнен расчет расходов флегмы и определена допустимая область изменения параметров сырья в каскаде ректификационных колонн разделения хлорметил-изобутиленовой фракции завода бутилкаучука [4], проведено проектирование ректификационной установки разделения широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ) и установлена допустимая область изменения параметров сырья.

Успешно развиваются методы проектирования технологических процессов, описываемых системой обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений [5, 6]:

$$\dot{x} = f(x, u, v, t) \quad x(t_0) = x_0, \quad t_0 \in [0, T] \quad (3)$$

где t – время или пространственная координата процесса; t_0, T – соответственно начальный и конечный момент времени или границы области; $x_0 \in X_0$ – n -мерный вектор начального состояния процесса; $v = (v_1, v_2, \dots, v_s)$ – s -мерный вектор переменных параметров сырья. Составляющие f_1, f_2, \dots, f_n вектор-функции f предполагаются непрерывными и непрерывно-дифференцируемыми по всей совокупности своих аргументов.

Начальное состояние $x_0 \in X_0$ и параметры $u \in U$ в соответствии с уравнением (3) задают определенную фазовую траекторию процесса $x(t)$. На множестве значений вектора u и траекторий $x(t)$ заданы функционалы:

$$J_k(u, \tau) = \int_{\tau}^T F_k(x, u, t) dt + \beta_k(T, x(T)) \quad k = 1, 2, \dots, m; \quad \tau \in [t_0, T];$$

где функции $F_k(x, u, t)$ являются непрерывными функциями своих аргументов, а каждый из функционалов $J_k[u, \tau]$ ($k = 1, 2, \dots, m$) характеризует процесс и имеет смысл конкретного технического или технико-экономического показателя.

На функционалы $J_k[u, \tau]$ наложены ограничения типа неравенств:

$$a_k \leq J_k[u, \tau] \leq A_k \quad \forall v \in V, \quad k = 1, 2, \dots, m; \quad \tau \in [t_0, T]. \quad (4)$$

В данной задаче получено функциональное уравнение (5), на основе которого строится алгоритм проектирования вектора $u_0(x, t)$.

$$\min_u \left(\max_{k \in \{1, 2, \dots, 2m\}} h_k(x, u, t) + \frac{dS}{dt} \right) = \left(\max_{k \in \{1, 2, \dots, 2m\}} h_k(x, u, t) + \frac{dS}{dt} \right) \Big|_{u_0} = 0, \quad (5)$$

$$h_k(x, u, t) = \frac{1}{A_k - a_k} \left[\frac{A_k - \beta_k(T, x(T))}{T - \tau} - F_k(x, u, t) \right],$$

$$h_{m+k}(x, u, t) = \frac{1}{A_k - a_k} \left[F_k(x, u, t) + \frac{\beta_k(T, x(T)) - a_k}{T - \tau} \right], \quad k = 1, 2, \dots, m;$$

$\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial t} + \sum_{i=1}^n \frac{\partial S}{\partial x_i} f_i(x, u, t)$ – производная $S(x, t)$, составленная в силу уравнений (3);

$$S(x,t) = \min_{u \in U} \max_{k \in \{1,2,\dots,2m\}} \int_{\tau}^T h_k(x,u,\theta) d\theta, \quad S(x_{\tau}, \tau) \leq 1, \quad \tau \in [t, T].$$

На основе разработанной методики проведено проектирование промышленного трубчатого реактора синтеза эфиров из побочных C_5 фракций углеводородов по заданной степени превращения и построена допустимая область изменения расхода сырья [7, 8].

Дальнейшее развитие ОЗУ позволило разработать методологию проектирования многокритериальных многорежимных аппаратов и технологических систем в стационарных и нестационарных условиях функционирования, в основе которой лежат методы математического моделирования процессов, нелинейного и динамического программирования. Получены условия существования решения задачи проектирования и алгоритмы расчета, позволяющие определить конструктивные, технологические параметры и допустимую область изменения параметров сырья, в пределах которой конструкция аппаратов не меняется [9].

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых МД-552.2011.8 (договор № 16.120.11.552-МД от 18.02.2011).

ЛИТЕРАТУРА

1. Сиразетдинов, Т.К. Методы решения многокритериальных задач синтеза технических систем / Т.К. Сиразетдинов – М. Машиностроение, 1988. – 160 с.
2. Галеев, Э.Р. Математическое моделирование технологических аппаратов инвариантных в области изменения входных параметров / Э.Р. Галеев, В.В. Елизаров, В.И. Елизаров // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2006. – Т. 49. – Вып. 11. – С. 106-114.
3. Галеев, Э.Р. Математическое моделирование аппаратов технологической схемы при переменных параметрах сырья / Э.Р. Галеев, В.В. Елизаров, В.И. Елизаров // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2007. – Т. 50. – Вып. 10. – С. 98-105.
4. Галеев, Э.Р. Аналитическое проектирование технологических процессов по условиям удовлетворительного функционирования / Э.Р. Галеев, В.В. Елизаров // Вестник КГТУ им. А.Н. Туполева. – 2007. – № 3. – С. 98-104.
5. Долганов, А.В. Применение метода динамического программирования в задаче аналитического проектирования динамических систем / А.В. Долганов, В.В. Елизаров // Вестник КГТУ им. А.Н. Туполева. – 2008. – № 1. – С. 79-82.
6. Долганов, А.В. Синтез управления в задаче аналитического проектирования линейных систем / А.В. Долганов, В.В. Елизаров, В.И. Елизаров // Вестник КГТУ им. А.Н. Туполева. – 2008. – № 2. – С. 64-70.
7. Долганов, А.В. Математическое моделирование технологического процесса синтеза эфиров в трубчатом реакторе / А.В. Долганов, В.В. Елизаров // Вестник КГТУ им. А.Н. Туполева. – 2009. – № 1. – С. 94-99.
8. Долганов, А.В. Предпроектная разработка трубчатого реактора синтеза эфиров / А.В. Долганов, В.В. Елизаров // Вестник Казан. технол. ун-та, 2009. – №3. Ч.1. – С 64 - 72.
9. Дьяконов, С.Г. Теоретические основы проектирования промышленных аппаратов химической технологии на базе сопряженного физического и математического моделирования/ С.Г. Дьяконов, В.В. Елизаров, В.И. Елизаров. – Казань: Изд-во КГТУ, 2009. – 456 с.

*Галимуллин И.Н.,
Мурзин В.М.,
ФГБОУ ВПО «КНИТУ»;
Нугманов О.К.,
ОАО «НИИнефтепромхим»*

3D МОДЕЛИРОВАНИЕ УСТАНОВОК НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Развитие современной нефтяной и нефтехимической промышленности происходит под постоянным внедрением новых передовых IT-технологий, которые позволяют качественно улучшать её развитие и оставаться конкурентноспособной. Внедрение таких технологий заставляет нас перенимать и адаптировать все новые и сложные программные продукты. Это напрямую касается и систем автоматизированного проектирования высокого уровня. Системы автоматизированного проектирования (САПР) – это человеко-машинные системы, использующие современные математические методы, средства электронно-вычислительной техники и связи, а также новые организационные принципы проектирования для понятий и простоты реализации наиболее

эффективного проектного решения. В частности 3D моделирование это качественно новый метод выполнения проектных работ. Данный метод позволяют повысить качество проектных работ, снизить материальные затраты, сократить сроки и ликвидировать число издержек при проектировании. В настоящее время технология трехмерного проектирования применяется и успешно реализуется в Казанском государственном технологическом университете (КГТУ).

На кафедре химической технологии переработки нефти и газа (ХТПНГ) КГТУ совместно с ОАО «НИИнефтепромхим», была создана трехмерная модель технологической нитки производства стабилизирующей добавки «Дороцелл», применяемой в дорожном строительстве на основе щебено-мастичного асфальтобетона (ЩМА). Основанием для разработки технологии послужила высокая потребность рынка в отечественных, эффективных и недорогих стабилизирующих добавках для ЩМА. Щебеночно-мастичная асфальтобетонная смесь состоит из щебеночного каркаса, в котором все пустоты между щебнем заполнены дробленным песком и повышенным количеством вяжущего. Во избежание стекания излишков вяжущего в процессе транспортировки смеси и при укладке применяются специальные стабилизирующие добавки на основе натуральных целлюлозных волокон. Разработанная в ОАО «НИИнефтепромхим» технология позволяет получать стабилизирующую добавку из травяной целлюлозы и отходов масло-жировых комбинатов.

Моделирование указанной технологической нитки реализуется с помощью программного обеспечения, поставляемой фирмой – разработчиком Intergraph программу CADWork. В линейку этой программы входит: программа по отрисовки оборудования, разработки технологических схем с КИП и ЗРА (контрольно-измерительные приборы и запорно-регулирующая арматура), обвязки технологического оборудования трубопроводами, выполнение чертежей металлоконструкций, программа управления базами данных, программа генерации отчетов и некоторые другие программы. В результате на кафедре ХТПНГ был выполнен и реализован комплекс работ по адаптации программного комплекса CADWork в соответствии с задачами учебного процесса.

Полученная модель проекта, в результате успешной адаптации и применения технологии 3D проектирования для технологической нитки производства целлюлозы, максимально приближена к реальности, обладает наглядностью, позволяет совмещать горизонтальное и вертикальное расположение объектов в соответствии с технологическим регламентом, а также быстро определять расстояния между ними и автоматически изменять размеры в процессе модификации. Высокая скорость и качество выполняемых проектных работ не только ускоряет процесс проектирования, но и дает возможность моментально реагировать на меняющиеся технологические параметры процесса и производить необходимые изменения в проекте.

*Дударовская О.Г.,
Казанский государственный энергетический университет;
Фарахов Т.М.,
ООО «Инжсехим»*

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ СТАТИЧЕСКИХ СМЕСИТЕЛЕЙ НАСАДОЧНОГО ТИПА

Во многих химических и нефтехимических процессах используется процесс перемешивания, который обеспечивает равномерное распределение дисперсной фазы во всем объеме, а также приводит к увеличению суммарной поверхности контакта фаз. Для этих целей существуют различные устройства, наиболее перспективными среди которых являются проточные статические смесители, где перемешивание происходит без участия подвижных механических устройств.

Важнейшими преимуществами статических смесителей являются их исключительная надежность, простота монтажа, компактность, позволяющая встраивать их в существующие технологические линии с минимальными затратами.

Основной задачей при проектировании статических смесителей является расчет эффективности смешения. На основе обобщения гидродинамической аналогии разработана математическая модель, из которой получены расчетные выражения для коэффициента импульсоотдачи и эффективности смешения.

Рассмотрен подход определения эффективности насадочных смесителей на основе использования моделей пограничного слоя, теории турбулентной миграции частиц и моделей структуры потоков.

По энергетической модели, которая согласуется с моделью идеального вытеснения, эффективность процесса (КПД) имеет вид:

$$\eta = 1 - \exp(-N_0), \quad (1)$$

где N_0 - число единиц переноса.

При таком подходе ключевым этапом моделирования является определение коэффициента переноса импульса γ для расчета числа единиц переноса. Коэффициенты импульсоотдачи находятся с использованием модели пограничного слоя Ландау-Левича с учетом затухания турбулентности в вязком подслое.

При постоянной величине γ значение N_0 имеет вид:

$$N_0 = \int_{U_\infty}^{U_i} \frac{dU}{U_\infty} = \frac{\rho\gamma F}{L} = \frac{\gamma a_v H}{U_{\text{нб}}}, \quad (2)$$

где a_v - удельная поверхность насадки, $\text{м}^2/\text{м}^3$; H - длина слоя насадки смесителя, м; L - массовый расход: $L = U_{\text{ср}} \cdot S \cdot \rho$, кг/с; S - площадь поперечного сечения аппарата (канала смесителя), м^2 ; $U_{\text{ср}}$ - средняя скорость среды, м/с.

Представлены основные характеристики и элементы разработанной неупорядоченной насадки «Инжехим» [1].

Таблица 1

Характеристики нерегулярных насадок «Инжехим»

Характеристики насадок	Инжехим-2003 М 8×7×5	Инжехим-2002 50×40×35	Инжехим -2000
Удельная поверхность насадки $a_v, \text{м}^2/\text{м}^3$	745	200	103
Эквивалентный диаметр d_s	0,0049	0,019	0,027
Отношение объема воды к объему насадки $\varepsilon_{\text{св}}, \text{м}^3/\text{м}^3$	0,91	0,95	0,96



Рис.1. Элементы насадок «Инжехим-2003 М»

Рассмотрены примеры использования полученных выражений для расчета статических смесителей с нерегулярными насадками «Инжехим» и кольцами Рашига. Построены графики зависимостей коэффициента полезного действия и комплекса $\eta/\Delta P$ от числа Re.

Из полученных результатов, установлено преимущество разработанной насадки «Инжехим» [2], которая обеспечивает эффективность перемешивания больше колец Рашига на 10-15 %. Это объясняется конструктивными особенностями насадки, а также большим значением свободного объема и удельной поверхностью.

Статические смесители с насадками «Инжехим» внедрены на: заводе бензинов ОАО «ТАИФ-НК», Нижнекамск; заводе по производству изопрена и СКИ, ООО «Тольяттикаучук»; комбинированной установке гидрокрекинга, ОАО «Танеко», Нижнекамск; комплексе НП и НХЗ, ОАО «Танеко», Нижнекамск; ОАО «Воронежсинтезкаучук»; установке первичной переработки нефти ЭЛОУ-АТ-500, ООО «Волховнефтехим»; установке добавления метанола в природный газ, ООО «Русвьетпетро»; ТСБ «Северная» установке Б-3П, ООО «Тобольск-Нефтехим».

Работа статических смесителей с насадками «Инжехим» характеризуется высокой эффективностью и удовлетворяет техническим заданиям перечисленных выше предприятий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лаптев А.Г., Фарахов М.И., Минеев Н.Г. Основы расчета и модернизация теплообменных установок в нефтехимии. Монография. - Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2010. -574 с.

2. Фарахов Т.М. Многофункциональные контактные устройства смешения котельного топлива с присадками и очистка газовых выбросов ТЭС. Дис. канд. техн. наук /Фарахов Т.М.- Казань: КГЭУ, 2011.

Егорова Ю.А.

Институт природных ресурсов

Федеральное государственное бюджетное образовательное

учреждение высшего профессионального образования

«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТВЕРДОФАЗНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ

Производство синтетических моющих средств в настоящее время является бурно развивающейся отраслью промышленности. В ближайшие годы рост спроса на продукцию данной отрасли ожидается как на внутренних рынках, так и на мировом рынке в целом.

Большинство современных предприятий по производству линейных алкилбензолов (ЛАБ) работает по технологии компании «UOP», основанной на применении фтористоводородной кислоты в качестве катализатора. Она получила широкое распространение в мире благодаря своей высокой эффективности и качеству получаемого продукта [1].

Однако данная технология имеет ряд существенных недостатков, таких как:

- гомогенность процесса. Возникает необходимость отделения алкилата от катализатора, его промывки и регенерации кислоты, что влечет за собой усложнение технического оформления процесса и высокий расход воды;
- высокий расход бензола. Оптимальное мольное соотношение бензол:олефины = 8:1;
- высокая токсичность HF. Работа с плавиковой кислотой требует соблюдения особых мер безопасности, оборудования из специальных материалов и усиленного контроля над процессом.

В связи с этим актуальным на сегодняшний день является поиск новых каталитических систем процесса алкилирования. И одним из наиболее перспективных вариантов является алкилирование на гетерогенных катализаторах. Цель моделирования данного процесса – выбор технологического режима. Используемая модель основана на типовой модели реактора идеального вытеснения. В основе кинетической модели лежит следующая схема превращений:



Материальный баланс по i -му компоненту в зависимости от времени контакта и расстояния от начала реактора описывается уравнением:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -u \frac{\partial c_i}{\partial l} \pm W_i$$

где c_i – концентрация i -го компонента, моль/м³; t – время, сек; u – линейная скорость потока, м/с; l – длина реактора, м; W_i – скорость i -ой химической реакции, моль/(м³·с).

Исследование проводилось, считая, что процесс протекает в стационарном режиме, для которого справедливо уравнение:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = 0, \Rightarrow u \frac{dc_i}{dl} = \pm W_i;$$

Кроме того,

$$\frac{l}{u} - \tau \rightarrow u \frac{dc_i}{dl} = \frac{dc_i}{d\tau}$$

где τ – время контакта, сек.

Уравнение теплового баланса реактора в дифференциальной форме в стационарном режиме:

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{\sum_j (\Delta H_j W_j)}{C_p \times \rho}$$

где T – температура, К; ΔH_i – теплота i -реакции, Дж/моль; W_i – скорость i -ой химической реакции, моль/(м³·с); C_p – теплоемкость реакционной смеси, Дж/(кг·К); ρ – плотность реакционной смеси, кг/м³;

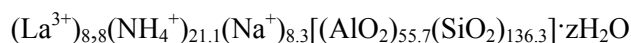
Решая совместно уравнения материального и теплового баланса реактора, получим математическую модель процесса алкилирования бензола высшими олефинами на гетерогенных катализаторах:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_B}{d\tau} = -W_1 - W_2 - W_4 = -k_1 \times C_B \times C_O - k_2 \times C_B \times C_D - k_4 \times C_B \times C_{DH} \\ \frac{dC_O}{d\tau} = -W_1 - W_2 - W_3 = -k_1 \times C_B \times C_O - k_2 \times C_D \times C_O - k_3 \times C_{AP} \times C_O \\ \frac{dC_D}{d\tau} = -W_1 - W_2 + W_3 = -k_1 \times C_B \times C_O - k_2 \times C_D \times C_O + k_3 \times C_B \times C_{DH} \\ \frac{dC_D}{d\tau} = W_2 - W_3 = k_2 \times C_D \times C_O - k_3 \times C_B \times C_{DH} \\ \frac{dC_{DH}}{d\tau} = -W_4 = -k_4 \times C_B \times C_{DH} \\ \frac{dC_{DH}}{d\tau} = W_4 = k_4 \times C_B \times C_{DH} \\ \frac{dC_{AP}}{d\tau} = -W_5 = -k_5 \times C_{AP} \times C_O \\ \frac{dC_{DH}}{d\tau} = W_5 = k_5 \times C_{AP} \times C_O \\ \frac{dT}{d\tau} = \frac{(Q_1 \times k_1 \times C_B \times C_O + Q_2 \times k_2 \times C_D \times C_O + Q_3 \times k_3 \times C_B \times C_D + Q_4 \times k_4 \times C_B \times C_{DH} + Q_5 \times k_5 \times C_{AP} \times C_O) RT}{P} / C_p \end{array} \right.$$

Далее была разработана программа для расчета технологических параметров. Для решения уравнения математической модели используется численный метод Эйлера.

Для проведения расчетов были использованы значения таких характеристик катализатора SK-500 фирмы *Union Carbide*, как константы скорости реакций, предэкспоненциальные множители и энергии активации.

Катализатор представляет собой цеолит Y типа фозжазита и имеет следующий состав:



Гарантированный срок службы катализатора при соблюдении технологического регламента — 4 года. Реальный срок службы катализатора (по наблюдениям за работой промышленной установки) — 7–8 лет [2].

Также были использованы справочные значения [2]:

- термодинамических характеристик реакций;
- констант уравнения зависимости теплоемкости от температуры;

Также с реального действующего производства были взяты такие параметры процесса, как:

- расход потока – $75 \text{ м}^3/\text{час}$;
- плотность потока углеводородов – $750 \text{ кг}/\text{м}^3$;

К оптимизируемым параметрам относятся – температура, мольное соотношение «бензол:олефины», а также время контакта. Необходимым и достаточным критерием для принятия того или иного параметра является максимальный выход линейных алкилбензолов и минимальное количество побочных продуктов, таких как диалкилбензолы (ДАБ) и дифенилалканы (ДФА).

По результатам расчетов был предложен следующий технологический режим ведения процесса алкилирования бензола высшими олефинами:

- входная температура $T=510 \text{ К}$;
- соотношение «бензол:олефины» $n=2,0 - 2,4$;
- время контакта $t=20 \text{ сек}$;

Были построены графики зависимостей выхода целевого и побочных продуктов от времени при выбранных параметрах (рис. 1, 2).



Рис. 1 Изменение выхода ЛАБ во времени ($T=510\text{К}$, $n=2,0$)

Из графика, представленного на рис. 1, видно, что максимальный выход линейных алкилбензолов достигается при времени контакта $t=20 \text{ сек}$. и составляет порядка 185 т/сут . Дальнейшее проведение процесса несущественно влияет на выход целевого продукта.

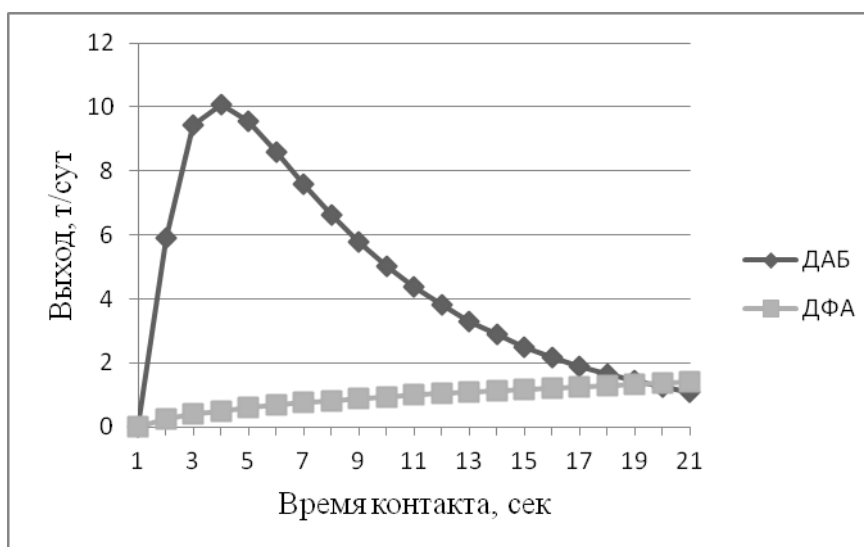


Рис.2. Выход ДАБ и ДФА во времени ($T=510\text{К}$, $n=2,0$)

Зависимость, представленная на рис. 2, показывает, что при выбранных параметрах проведения процесса выход диалкилбензолов и дифенилалканов достаточно мал и составляет менее 2 т/.

При оптимизации процесса алкилирования бензола высшими олефинами на гетерогенных катализаторах все расчеты проводились при постоянном усредненном составе исходного сырья. Но при проведении процесса в условиях реального производства невозможно поддерживать такое постоянство. Поэтому были проведены дополнительные расчеты при различных вариантах состава сырьевой смеси. В результате было установлено, что выход линейных алкилбензолов зависит в основном от содержания в сырье олефинов, поскольку они участвуют в основной реакции получения целевого продукта. Таким образом, благоприятным сырьем для данного процесса является то, в котором содержится наибольшее количество олефинов.

На основе проделанной работы можно заключить, что переход от технологии жидкофазного алкилирования к технологии алкилирования бензола высшими олефинами на гетерогенных катализаторах на основе цеолита не только безопаснее с точки зрения экологии, но и экономически выгоден, поскольку требуемый выход целевого продукта достигается при меньшем расходе бензола.

Дальнейшие исследования будут связаны с разработкой реактора и технологической схемы процесса твердофазного алкилирования для получения линейных алкилбензолов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. 1. / Под ред. Ю.В. Поконовой, В.И. Страхова. – СПб.: Мир и семья, 2002. – 988с

2. Алкилирование. Исследования и промышленное оформление процесса: пер. с англ. / Под ред. Л.Ф. Олбрайта, А.Р. Голдсби. – М.: Химия, 1982. – 336 с.

Ибушева Н.В.,

ОАО «Нижнекамскнефтехим»;

Галеев Э.Р.,

Елизаров В.И.,

*Нижнекамский химико-технологический институт
(филиал) ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»*

АНАЛИЗ ИНФОРМАЦИОННО-УПРАВЛЯЮЩЕЙ СТРУКТУРЫ ПРОИЗВОДСТВА ДИВИНИЛА ЗАВОДА ЭТИЛЕНА ОАО «НИЖНЕКАМСКНЕФТЕХИМ»

Важными функциями современной информационно-управляющей структуры предприятия является оперативное и долгосрочное планирование. Задача оперативного планирования относится к уровню управления производством, она решается MES-системами (Manufacturing Execution System) [1]. Под оперативным понимается планирование на интервал времени в пределах суток или рабочей смены. Рассчитанный месячный, квартальный и годовой план производства формируется ERP-системами (Enterprise Resource Planning) [2] или специализированными системами управления предприятием. Задача же MES-системы – распределить долгосрочный план на суточные (сменные) задания для каждого технологического процесса, отслеживать в реальном времени выполнение плана и осуществлять перепланирование с учетом текущей производственной ситуации. Особенно актуально и в то же время крайне сложно применение MES-систем для нефтехимических крупнотоннажных производств.

Рассмотрим производство дивинила (бутадиена-1,3) из сырьевой пиролизной фракции C₄. В составе производства можно выделить следующие определяющие процессы:

- процессы экстрактивной дистилляции и ректификации;
- процессы десорбции;
- процессы конденсации, испарения, нагрева и охлаждения;
- процесс компримирования.

Выполнимость плановых показателей производства дивинила (производительность, рентабельность, фондоотдача, себестоимость продукции др.) в условиях непостоянства сырьевых и энергетических потоков обусловлена оптимальным выбором управляющих параметров технологических процессов.

Управляющими параметрами производства являются: расходы охладителя и теплоносителя; расходы экстрагента, дистиллята, флегмы; температуры материальных потоков и т.д.

Анализ информационно-управляющей структуры производства дивинила выявил наличие двух уровней управления.

Нижний уровень управления технологическими процессами представлен специальным программным комплексом диспетчерского управления и сбора данных SCADA (Supervisory Control and Data Acquisition) [3] фирмы CENTUM. SCADA-система обеспечивает стабильность технологического процесса и предотвращение аварийных ситуаций.

Верхний уровень управления предприятием оснащен системой планирования ресурсов предприятия или ERP-системой фирмы SAP. Основное назначение SAP ERP – управление финансовой и хозяйственной деятельностью ОАО «Нижнекамскнефтехим». Кроме того, в ней реализованы задачи управления персоналом, основными фондами, операциями с клиентами, логистики, т.е. основные аспекты всех элементов производственной и торговой деятельности.

Отсутствие среднего уровня управления производством дивинила является главным недостатком действующего информационно-управляющей системы и весьма типичным для предприятий нефтехимической отрасли в России. Средний уровень несет функцию «связующего звена» между управлением технологическими процессами и управлением предприятием. Этот уровень предполагает наличие MES-системы, выполняющей задачи расчета управляющих параметров, синхронизации, координировании, анализа и оперативного планирования выпуска продукции в режиме реального времени.

В целом, производство дивинила оснащено программными комплексами, не способными создать единое информационное пространство автоматизированных систем всех трех уровней управления, что не позволяет решать задачи, заявленные MES-системами, в полной мере. В первую очередь это касается системы оперативного планирования. Существующий метод планирования реализован на основе сводок, отчетов и режимных листов, полученных за сутки. Данный метод не позволяет оперативно (в реальном времени) реагировать на изменения качественных и количественных характеристик сырьевых и энергетических потоков, что приводит к отклонению реального производства от планируемого. В предельном случае отклонения от плановых мощностей возникает необходимость решения инженерных задач, связанных с реконструкцией производственных объектов.

Разработка и внедрение MES-системы для исследуемого производства сопряжена с созданием аппаратно-технических средств и программно-вычислительных комплексов. На выходе комплексов должны быть представлены рекомендации с конкретными значениями управляющих параметров, а также результаты оперативного планирования. Таким образом, задача разработки программно-вычислительных комплексов сосредоточена в области математического моделирования процессов и аппаратов химической технологии, теории управления и объектно-ориентированного программирования. При этом в основе разработки алгоритмов и моделей управления и планирования может быть использована методология проектирования многокритериальных многорежимных аппаратов и технологических систем в стационарных и нестационарных условиях функционирования [4].

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых МД-552.2011.8 (договор № 16.120.11.552-МД от 18.02.2011).

ЛИТЕРАТУРА

1. Manufacturing Execution System. MESA International (Manufacturing Enterprise Solutions Association). [Электронный ресурс]. – www.mesa.org.
2. Enterprise Resource Planning. APICS Dictionary (American Production and Inventory Control Society). [Электронный ресурс]. – www.apics.org.
3. Meyer, H. Manufacturing Execution Systems. Optimal Design, Planning, and Deployment / H. Meyer, F. Fuchs, K. Thiel. – McGraw-Hill. – 2009. – 248 с.
4. Дьяконов, С.Г. Теоретические основы проектирования промышленных аппаратов химической технологии на базе сопряженного физического и математического моделирования/ С.Г. Дьяконов, В.В. Елизаров, В.И. Елизаров. – Казань: Изд-во КГТУ, 2009. – 456 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТРАНСПОРТИРОВКИ ГАЗОГИДРАТНОЙ ЭМУЛЬСИИ ИЗ МОРСКИХ ГЛУБИН

Мировой интерес к природным газовым гидратам как к возможным энергетическим ресурсам, способным восполнить дефицит углеводородного сырья в будущем, стимулирован прежде всего предполагаемыми огромными количествами сосредоточенного в гидратах газа. Согласно имеющимся оценкам, содержание газа в газовых гидратах составляет от $2 \cdot 10^{14}$ до $7,6 \cdot 10^{18}$ м³ [1]. Разброс в оценках свидетельствует о неясности на сегодняшний день самого главного – каковы в действительности масштабы газогидратности недр и, в первую очередь, морских. Специалисты сходятся на том, что в скоплениях природных газовых гидратов (СПГГ) содержится примерно 20 000 трлн. м³ метана. Примерно 99 % этого метана находится в отложениях под морским дном [2].

Природные газовые гидраты представляют собой метастабильный материал, образование которого зависит от температуры, давления, химического состава газа и воды и других факторов. Среди различных морфологий газогидратов выделяют гель-кристаллы, которые образуются в объеме воды из растворенного в ней газа при достижении условий гидратообразования. Как показали результаты экспедиций на исследовательском судне «Профессор Водяницкий» в Черном море (2002-2006 гг.) [3], если выход метана находится достаточно глубоко под водой, газ увязывается в составе так называемого «теплого льда», который периодически прорывают свободные, очень мощные выбросы газа. Во многих местах со дна поднимаются более скромные струи метана, расплывающиеся облаками и называемые сипами. Сипов много у берегов Кавказа и возле побережий Грузии и Болгарии.

В соответствии с условием гидратообразования Гаммершмидта при температуре воды 2 °С на глубине 350 м (давление 3,5 МПа) ниже уровня моря, в толще морской воды существуют газовые гидраты:

$$T_0 - 273,16 \leq 20,68 \left(\frac{P_0}{10^6} \right)^{0,268} - 17,76,$$

где T_0 – абсолютная температура, К;

P_0 – давление, Па.

Данное обстоятельство подтверждается данными исследований Черного моря и результатами лабораторных экспериментов [2, 3], представленными на рисунке 1. Соединение метана с водой находится в твердой фазе при низких температурах и высоких давлениях (затемненная область). При добавлении к воде NaCl кривая «граница фаз газ-гидрат» сдвигается влево, а при добавлении углекислого газа, сероводорода и других углеводородов кривая сдвигается вправо.

Основной особенностью моделируемой схемы транспортировки газогидратной эмульсии из морских глубин является почти полная энергетическая независимость комплекса, т.е. компенсация гидравлических потерь за счет энергии, выделяющейся из растворенного газа и его гидратов при уменьшении давления. Поисковый трубопровод представляет собой почти вертикальную трубу из высокомолекулярного полиэтилена, нижний край которой погружен в морскую воду на глубину 350 м, а верхний близок к уровню поверхности. При создании вакуума наверху поискового трубопровода в трубе возникает восходящее течение потока суспендированных кристаллогидратов и растворенных газов. По мере понижения давления из растворенного состояния гидратов выделяется и устремляется вверх газ, превращая поток в эмульсию, которая с пузырьками всплывает под действием выталкивающей силы. Приближаясь к поверхности, такое течение может переходить в пузырьковое, а затем в верхней части трубопровода возникнет газовая полость. При выпуске газа из этой полости в специализированную емкость наблюдается понижение давления во всей трубе, что компенсирует гидравлические потери, т.е. поддерживает течение вверх (режим газлифта).

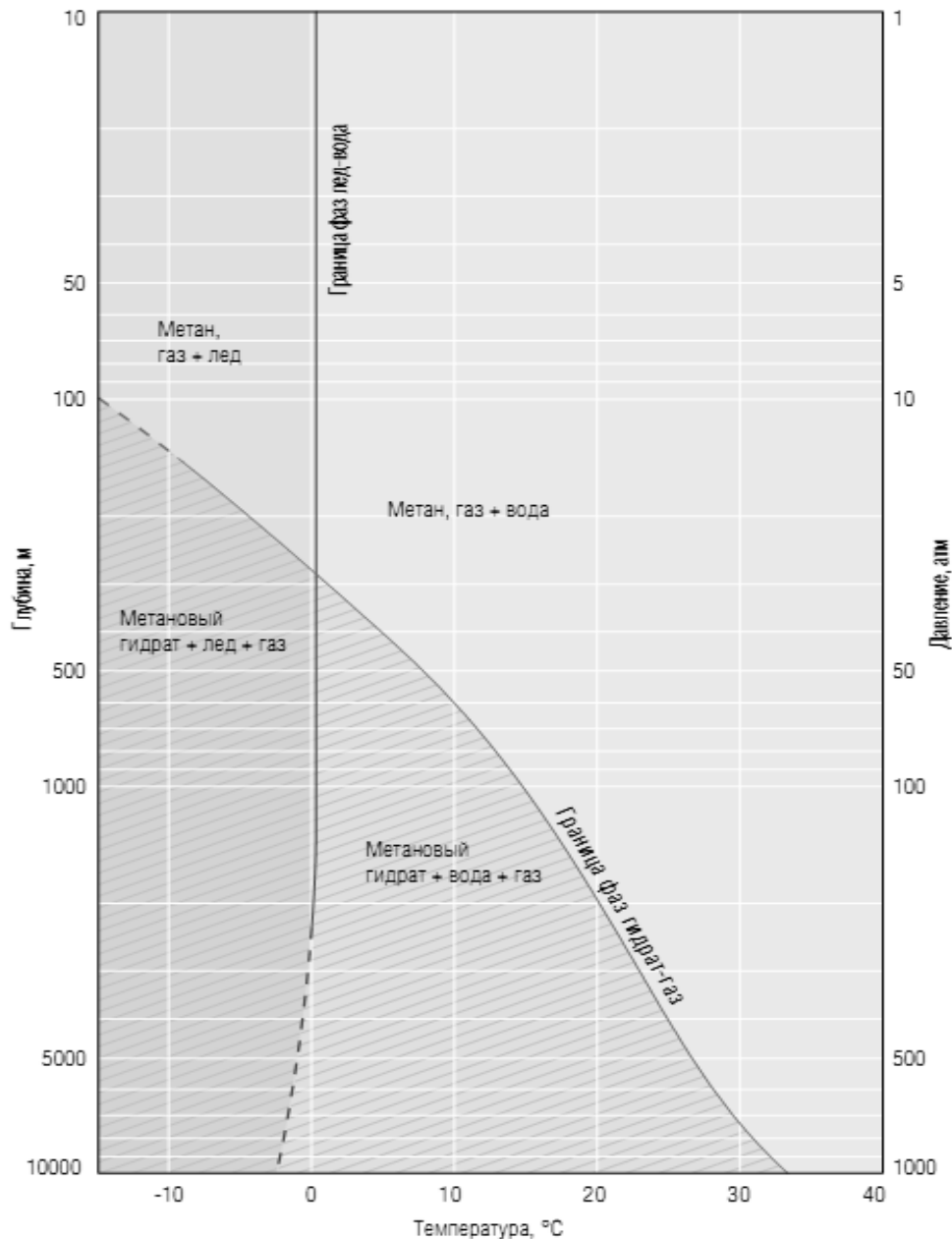


Рис. 1. Диаграмма равновесия для метановых гидратов

Таким образом, первоначальным созданием вверху трубы закрытой воздушной полости, погружением ее нижнего края на глубину порядка 350 м в слой суспендированных кристаллогидратов, созданием разрежения в газовой полости, организуется работа поискового трубопровода без внешних источников энергии. Полная энергонезависимость плавучей установки может быть обеспечена еще и тем, что можно использовать энергию смещения трубопровода относительно основной платформы при волновом движении.

Математическая модель течения среды в аппарате, полученная из формулы гидравлических потерь, с применением теории сплошности выглядит следующим образом:

$$\alpha p^2 + 2\alpha\beta p + \alpha\beta^2 + \gamma = e^{-2\alpha(H_0-H)} \times (\alpha p_0 + 2\alpha\beta p_0 + \alpha\beta^2 + \gamma),$$

где $\alpha = \frac{qg\mu}{QRT}$, м⁻¹;

- q – массовый расход газа в транспортируемом потоке, кг/с;
- Q – массовый расход воды в транспортируемом потоке, кг/с;
- $g = 8,91$ м/с², ускорение свободного падения;
- $\mu = 0,018$ кг/моль, молярная масса газа (применительно к метану);
- $R = 8,31$ Дж/К·моль – универсальная газовая постоянная;
- T – абсолютная температура, К;

$$\beta = \frac{(Q - q)\rho_*RT}{q\mu}, \text{ Па};$$

$\rho_* = 1010 \text{ кг/м}^3$, плотность морской воды;

$$\gamma = \frac{8\lambda Q^3 RT}{\pi^2 d^5 q\mu}, \text{ Па}^2/\text{м};$$

$\lambda = 0,11\left(\frac{\Delta}{d}\right)^{0,25}$ - коэффициент гидравлического трения по формуле Шифринсона;

$\Delta = 0,001 \text{ м}$, шероховатость трубы;

d - диаметр поискового трубопровода для транспортировки газогидратной эмульсии, м;

$p = 3,5 \cdot 10^6 \text{ Па}$, абсолютное давление газожидкостной смеси на глубине 350 м;

$p_0 = 10^5 \text{ Па}$, абсолютное давление газожидкостной смеси вверху трубопровода;

$H_0 = 350 \text{ м}$, глубина погружения нижнего края трубопровода;

$H = 0 \text{ м}$, глубина погружения верхнего края трубопровода.

Данная модель позволяет определять требуемый диаметр трубопровода для транспортировки газогидратной эмульсии с заданной глубиной погружения, а также требуемую мощность насоса и, в первую очередь, возможность транспортировки без постоянного механического воздействия. Смоделированная зависимость $\gamma = f(q/Q)$ представлена на рисунке 2.

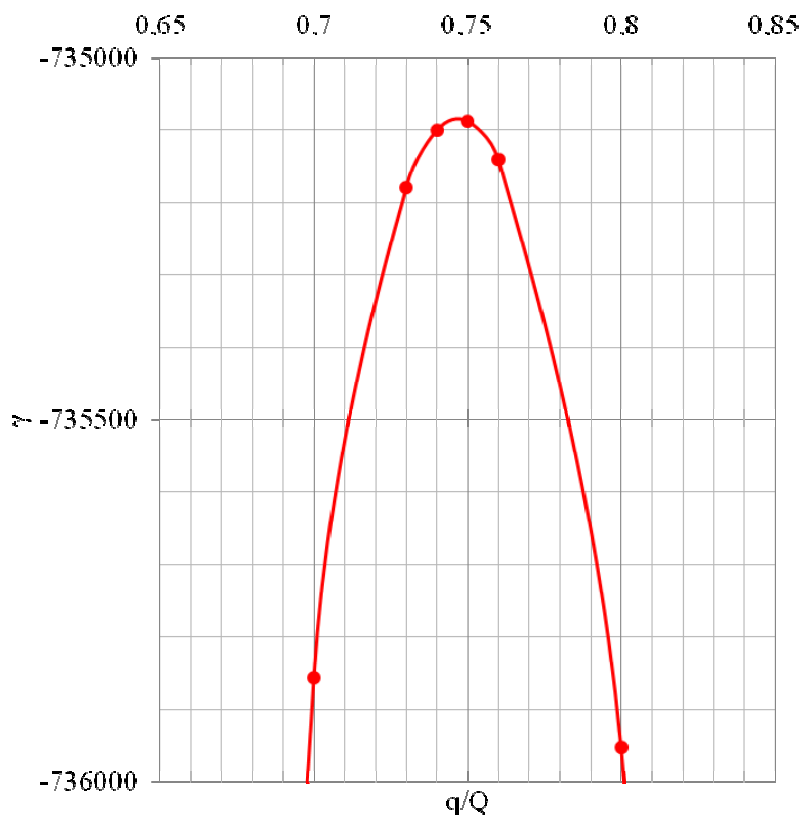


Рис. 2. Зависимость $\gamma = f(q/Q)$

Полученная зависимость свидетельствует о том, что при принятом допущении сплошности транспортируемой среды потребуются определенное глубинное механическое воздействие на добываемую газогидратную среду.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соловьев В.А. Природные газовые гидраты как потенциальное полезное ископаемое // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева), 2003. Т. XLVII, № 3. С. 59-69.
2. Коллет Т.С., Льюис Р., Такаши У. Растущий интерес к газовым гидратам. // Schlumberger, Нефтегазовое обозрение, 2001. Т.6, № 2. С. 38-54.
3. Исключительное значение Черного моря для Украины [Электронный ресурс]. URL: <http://www.alligator.org/publ/3-1-0-369.htm>. (дата обращения 16.03.2012 г.)

КИНЕТИКА МАССОПЕРЕНОСА НА МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ С ПОДВИЖНОЙ ГРАНИЦЕЙ РАЗДЕЛА ФАЗ

Существующие на данный момент методы расчета коэффициентов массоотдачи для частиц с подвижной границей раздела фаз (капель, пузырей) в аппаратах с перемешивающими устройствами построены, как правило, на двух противоположных теоретических подходах. Один из них связан с моделью обтекания взвешенных частиц в ламинарном или переходном режиме, другой – с турбулентным потоком в пограничном слое частиц с продольным масштабом пульсаций порядка диаметра частиц или толщины пограничного слоя.

Проведенные экспериментальные исследования характеристик диффузионного пограничного слоя методом голографической интерферометрии, в случае массоотдачи мелкодисперсной твердой фазой турбулентной жидкости [1–3], позволили установить наличие автомодельности профиля концентрации при различных гидродинамических режимах. Кроме того, в структуре диффузионного пограничного слоя выявлены область с логарифмическим профилем концентрации и область диффузионного подслоя. На основании вышесказанного сделан вывод о том, что пограничный слой на поверхности частицы в потоках с внешней турбулентностью сочетает в себе черты характерные для ламинарного и турбулентного пограничных слоев, поэтому он может быть классифицирован как псевдоламинарный [4].

Движение дисперсных частиц с подвижной межфазной поверхностью имеет ряд особенностей по сравнению с движением твердых тел. На подвижной поверхности раздела фаз касательная составляющая скорости отлична от нуля, вследствие чего внутри капли или пузыря возникает циркуляция среды, что способствует лучшему обтеканию, и отрыв потока начинается при более высоких значениях числа Re , чем для твердой сферы. Вследствие этого скорость движения капель больше скорости твердой частицы того же диаметра и одинаковой плотности. Кроме того следует учитывать, что при определенных значениях критериев Рейнольдса и Вебера капли и пузыри начинают деформироваться и колебаться, из-за чего происходит резкое увеличение коэффициента сопротивления по сравнению с твердой сферой при одинаковых числах Рейнольдса.

Уравнения движения и переноса массы в нестационарном пограничном слое на элементах мелкодисперсной фазы имеют вид:

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial \tau} = \nu \left(\frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial \bar{x}^2} + \frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial \bar{y}^2} \right), \quad (1)$$

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial \tau} = D \left(\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial \bar{x}^2} + \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial \bar{y}^2} \right). \quad (2)$$

Введем подвижную систему координат $\bar{\eta}$, $\bar{\xi}$: $\bar{\eta} = \bar{y} + \omega \tau$, $\bar{\xi} = \bar{x}$. Проводим преобразования переменных в уравнении (1):

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial \tau} = \frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{\eta}} \frac{\partial \bar{\eta}}{\partial \tau} = \omega \frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{\eta}}, \quad (3)$$
$$\frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial \bar{y}^2} = \frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial \bar{\eta}^2}, \quad \frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial \bar{x}^2} = \frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial \bar{\xi}^2},$$

где ω – скорость уменьшения объема частицы.

Аналогичные преобразования проводятся в уравнении (2). Подставляя значения выражений (3) в уравнение (1) и переписывая по аналогии уравнение (2), получим:

$$\omega \frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{\eta}} = \nu \left(\frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial \bar{\xi}^2} + \frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial \bar{\eta}^2} \right), \quad (4)$$

$$\omega \frac{\partial \bar{c}}{\partial \bar{\eta}} = D \left(\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial \bar{\xi}^2} + \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial \bar{\eta}^2} \right). \quad (5)$$

Введем безразмерные переменные:

$$u = \frac{\bar{u}}{u_{\Gamma P}}, \quad c = \frac{c_{\Gamma P} - \bar{c}}{c_{\Gamma P} - c_{\infty}}, \quad \eta = \frac{\bar{\eta}}{\bar{\delta}}, \quad \xi = \frac{\bar{\xi}}{l},$$

где $c_{\Gamma P}$, c_{∞} – концентрация диффундирующего элемента на поверхности капли и в ядре потока; $\bar{\delta}$ – толщина динамического пограничного слоя; $l = \pi d_p/2$ – линейный размер частицы; d_p – эквивалентный диаметр частицы.

Запишем уравнения (4) и (5) в безразмерных переменных:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2} + \frac{\bar{\delta}^2}{l^2} \frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} = \text{Re}_{\omega} \frac{\partial u}{\partial \eta}, \quad (6)$$

$$\frac{\partial^2 c}{\partial \eta^2} + \frac{\bar{\delta}_d^2}{l^2} \frac{\partial^2 c}{\partial \xi^2} = \text{Pe}_{\omega} \frac{\partial c}{\partial \eta}, \quad (7)$$

где $\text{Re}_{\omega} = \omega \bar{\delta} / \nu$, $\text{Pe}_{\omega} = \omega \bar{\delta}_d / D$, $\bar{\delta}_d = \bar{\delta} \cdot \text{Sc}^{-1/2}$ – толщина диффузионного слоя.

Граничные условия для уравнений (6) и (7):

$$\eta = 0: u = 1, \quad c = 0, \quad \eta = 1: \left. \frac{\partial u}{\partial \eta} \right|_{\eta=1} = \text{Tu}^2 \text{Re}_{\delta} \frac{u_{\infty}}{u_{\Gamma P}}, \quad \frac{\partial c}{\partial \eta} = 0 \quad (8)$$

$$\xi = 0: u = \frac{u_{\infty}}{u_{\Gamma P}}, \quad c = c(0, \eta), \quad \xi = 1: \frac{\partial u}{\partial \xi} = \frac{\partial c}{\partial \xi} = 0,$$

где $\text{Re}_{\delta} = \frac{u_{\infty} \bar{\delta}}{\nu}$, $\text{Tu} = \frac{1}{u_{\infty}} \left(\frac{2\varepsilon \nu}{15} \right)^{1/4}$, $\varepsilon = \frac{K_N \rho_{\text{ж}} n^3 d_M}{V}$, $u_{\infty} = \left(\frac{\text{Ar}}{18 + 0.61 \text{Ar}^{0.5}} \right) \frac{\nu}{d_p} \phi' \phi''$, Ar – число

Архимеда; Tu – интенсивность турбулентности на границе динамического пограничного слоя; ε – скорость диссипации турбулентной кинетической энергии; K_N – критерий мощности перемешивающего устройства; n – число оборотов мешалки; d_M – диаметр мешалки; $\rho_{\text{ж}}$ – плотность перемешиваемой среды; u_{∞} – скорость обтекания частицы; $u_{\Gamma P} = u_{\infty} \left(1 - \sqrt{\xi_k / \xi_{\text{сф}}} \right)$ – скорость движения границы раздела фаз; ξ_k , $\xi_{\text{сф}}$ – коэффициенты сопротивления капли и твердой частицы.

Решение уравнения переноса импульса (6) в пограничном слое на поверхности частицы представляется в виде разложения по ортогональным функциям:

$$u = 1 + \frac{1}{2\pi} \text{Tu}^2 \text{Re}_{\delta} \frac{u_{\infty}}{u_{\Gamma P}} \sin 2\pi \eta + \sum_{k=1}^{\infty} u_k(\xi) \sin \frac{k\pi}{2} \eta, \quad (9)$$

где $k = 1, 3, 5, \dots, 2n + 1, \dots$; $u_k(\xi)$ – неизвестные функции от ξ .

Решение (9) удовлетворяет граничным условиям по координате η . Функции $u_k(\xi)$ $k = 1, 3, 5, \dots, 2n + 1, \dots$ удовлетворяют уравнению (9) и граничным условиям (8) по координате ξ . Подставляя решение (9) в уравнение (6), умножая его на $\sin(m\pi \cdot \eta/2)$, где $m = 1, 3, 5, \dots, 2n + 1, \dots$, и интегрируя его по η от 0 до 1, получим систему уравнений для определения искомых функций $u_k(\xi)$:

$$u_m'' = \frac{l^2}{\bar{\delta}^2} u_m(\xi) \left(\frac{m\pi}{2} \right)^2 - \frac{l^2}{\bar{\delta}^2} \frac{u_{\infty}}{u_{\Gamma P}} \frac{8 \text{Tu}^2 \text{Re}_{\delta} \sin \frac{m\pi}{2}}{4 - \left(\frac{m}{2} \right)^2} + \frac{u_{\infty}}{u_{\Gamma P}} \frac{2 \text{Tu}^2 \text{Re}_{\delta}'' \sin \frac{m\pi}{2}}{\pi^2 \left(4 - \left(\frac{m}{2} \right)^2 \right)} + \frac{l^2}{\bar{\delta}^2} \frac{u_{\infty}}{u_{\Gamma P}} \frac{\text{Tu}^2 \text{Re}_{\delta} \text{Re}_{\omega} m}{\left(\frac{m}{2} \right)^2 - 4} + 2 \text{Re}_{\omega} \frac{l^2}{\bar{\delta}^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k u_k(\xi)}{m + k \cdot (-1)^{\frac{m+k+2}{2}}} \quad (10)$$

где $u_m'' = \frac{d^2 u_m}{d\xi^2}$, $Re_\delta'' = \frac{u_\infty \bar{\delta}''}{\nu}$, $\bar{\delta}'' = \frac{d^2 \bar{\delta}}{d\xi^2}$.

Граничные условия по координате ξ :

$$\xi = 0: \quad u_m|_{\xi=0} = \frac{4}{\pi m} \left(\frac{u_\infty}{u_{ГР}} - 1 \right), \quad \xi = 1: \quad u_m'|_{\xi=1} = \frac{u_\infty}{u_{ГР}} \frac{2Tu^2 Re_\delta \sin \frac{m\pi}{2}}{\pi^2 \left(4 - \left(\frac{m}{2} \right)^2 \right)} \quad (11)$$

Система уравнений (10) с граничными условиями (11) решается методом последовательных приближений.

Решение уравнения переноса массы (7) записывается в виде:

$$C = \sum_{k=1}^{\infty} c_k(\xi) \sin \frac{k\pi}{2} \eta, \quad (12)$$

где $k = 1, 3, 5, \dots, 2n+1, \dots$; $c_k(\xi)$ – неизвестные функции от ξ .

Поступая аналогично, как и при решении уравнения переноса импульса приходим к системе обыкновенных дифференциальных уравнений (13) относительно искомых функций $c_k(\xi)$:

$$c_m''(\xi) = \frac{l^2}{\bar{\delta}_D^2} \left(\frac{m\pi}{2} \right)^2 c_m(\xi) + \frac{2l^2}{\bar{\delta}_D^2} Pe_\omega \sum_{k=1}^{\infty} c_m(\xi) \frac{k}{m+k} \cdot (-1)^{\frac{m+k+2}{2}}, \quad (13)$$

где $m = 1, 3, 5, \dots, 2n+1, \dots$; $c_m'' = -\frac{d^2 c_m}{d\xi^2}$ с граничными условиями для $c_m(\xi)$:

$$\xi = 0: \quad c_m'|_{\xi=1} = 0, \quad \xi = 1: \quad c_m(0) = \frac{96}{\pi^4 m^4} (-1)^{\frac{m+3}{2}}. \quad (14)$$

Локальный коэффициент массоотдачи β в диффузионном пограничном слое определяется из условия:

$$\beta(c_{ГР} - c_\infty) = D \frac{\partial \bar{c}}{\partial y}, \quad (15)$$

где \bar{c} – размерная концентрация $\bar{c} = C(c_{ГР} - c_\infty) - c_\infty$.

С учетом разложения C по (12) выражение (15) можно записать следующим образом:

$$\beta(\xi) = \frac{D \frac{\partial}{\partial y} \left(\sum_{m=1}^{\infty} c_m(\xi) \sin \left(\frac{m\pi y}{2\bar{\delta}_D} \right) (c_{ГР} - c_\infty) - c_\infty \right) \Big|_{y=0}}{c_{ГР} - c_\infty} = D \frac{\pi}{2\bar{\delta}_D} \sum_{m=1}^{\infty} m c_m(\xi) \quad (16)$$

Среднее значение коэффициента массоотдачи β определяется как среднеинтегральное по поверхности частицы:

$$\beta = \int_0^1 \beta(\xi) d\xi. \quad (17)$$

Сравнение расчетных значений β с экспериментальными данными [5] показывает их удовлетворительное согласование.

Работа выполнена в рамках использования гранта президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых МД-552.2011.8 (договор № 16.120.11.552-МД от 18.02.2011).

ЛИТЕРАТУРА

1. Исследование диффузионных пограничных слоев методом голографической интерферометрии / С.Г. Дьяконов, Н.Б. Сосновская, Л.П. Клинова [и др.] // ДАН СССР.– 1982.–т. 264.– № 4.– С.905–908.
2. Сосновская, Н.Б. / Н.Б. Сосновская, Л.П. Клинова, С.Г. Дьяконов // Тез. Докл. Всесоюз. конф. по теории и практике перемешивания в жидких средах.– М.: НИИТЭхим.– 1982.– С. 67–69.
3. Сосновская, Н.Б. / Н.Б. Сосновская, Л.П. Клинова, С.Г. Дьяконов // Тез. Докл. I Всесоюз. конф. Кибернетические методы химико–технологических процессов. М., 1984.

4. Клинова, Л.П. Массообменные процессы и аппараты химической технологии / Л.П. Клинова, Н.Б. Сосновская, С.Г. Дьяконов // Межвуз. сб.–Казань.: КХТИ. –1987. – с. 114–125.
5. Брагинский, Л.Н. Перемешивание в жидких средах: Физические основы и инженерные методы расчета / Л.Н. Брагинский, В.И. Бегачев, В.М. Барабаш. – Л.: Химия, 1984.–336с., ил.

*Лантес А.Г.,
Крылова А.Н.,*

ФГБОУ ВПО «Казанский государственный энергетический университет»

СТРУКТУРИРОВАННАЯ КОНТАКТНАЯ ТАРЕЛКА ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОЖИДКОСТНЫХ СИСТЕМ

Известно, что на обычных массообменных тарелках из-за гидравлического градиента уровня жидкости скорость газа (пара) меньше у приемной планки и выше у сливной. В частности для клапанных тарелок в [1] было установлено, что при скорости газа в свободном сечении колонны 1,0 м/с около 20% клапанов, а при 0,7 м/с – до 50% клапанов не участвуют в барботаже. Это приводит к тому что большая часть жидкости проходит по тарелке без контакта с газовой фазой, т.е. тарелка практически не работает.

Для повышения эффективности работы барботажной тарелки по всей ее площади предложено разделить ее на 3 условные секции. Каждая секция имеет различное относительное свободное сечение отверстия, уменьшающееся по направлению движения жидкости по тарелке, что компенсирует влияние градиента уровня жидкости. Это способствует равномерному распределению потока жидкости по полотне тарелки, устранению застойных зон вблизи приемной планки и обуславливает интенсификацию процессов тепло- и массообмена.

Кроме того предложено выполнить контактные элементы в виде трапецеидальных пластин, крышка которых сужается в направлении к сливной планке (рис. 1). Задняя часть крышки элемента со стороны приемного кармана выполнена прямоугольной формы, плотно соединена с полотном тарелки и составляет острый угол α с полотном тарелки. Вследствие ввода газа (пара) в жидкость в направлении сливной планки способствует транспорту жидкости вдоль тарелки, а также появляется горизонтальная составляющая скорости газа. Поток газа (пара), выходящего в зоне прямоугольной части элемента, направленный под углом к общему направлению движения жидкости на тарелке способствует дополнительной гидравлической компенсации прямоочной составляющей скорости потока паров, выходящих в зоне сужающейся части крышки фиксированного клапана, что обеспечивает гидравлически гладкий профиль элемента и уменьшает провал жидкости на нижнюю тарелку. Это обеспечивает увеличение времени контакта фаз и повышение эффективности процесса тепло- и массообмена.

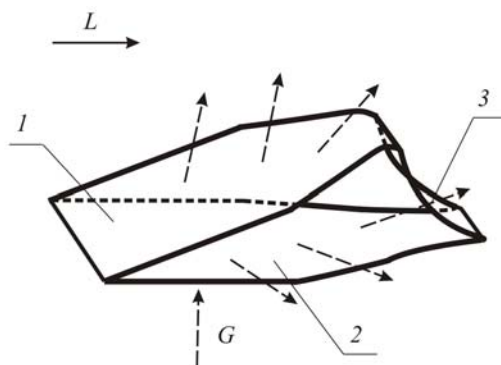


Рис. 1. Вид контактного элемента тарелки:

L – поток жидкой фазы; G – поток газовой фазы; 1 – крышка элемента; 2 – отверстие тарелки; 3 – лапка элемента.

Данная конструкция структурированной контактной газожидкостной тарелки за счет своих отличительных признаков обеспечивает решение поставленной технической задачи – повышение эффективности контакта фаз и интенсификации процессов тепло- и массообмена [2]. Рассмотренное контактное устройство предназначено для процессов абсорбции, ректификации и может найти применение в химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей и в других отраслях промышленности, реализующих эти процессы разделения смесей.

Поле скоростей жидкости и концентраций на тарелке описывается уравнениями движения

$$u \frac{\partial u}{\partial \xi} + \vartheta \frac{\partial u}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\overline{v_{\circ}} \frac{\partial u}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial r} \left(\overline{v_{\circ}} \frac{\partial u}{\partial r} \right)$$

$$\frac{\partial u}{\partial \xi} + \frac{\partial u}{\partial r} = 0$$

и массопереноса

$$u \frac{\partial \delta}{\partial \xi} + \vartheta \frac{\partial \delta}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\overline{D_{\circ}} \frac{\partial x}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial r} \left(\overline{D_{\circ}} \frac{\partial x}{\partial r} \right) + \overline{K_{xv}} (x^* - x),$$

где u , ϑ – безразмерные составляющие скорости жидкости; ξ , r – безразмерные координаты; $\overline{v_{\circ}}$, $\overline{D_{\circ}}$ – безразмерные коэффициенты турбулентной вязкости и диффузии; x – безразмерная концентрация вещества в жидкой фазе; $\overline{K_{xv}}$ – безразмерный коэффициент массопередачи.

Для определения поля скоростей жидкости на тарелке плоскость тарелки разделена на ячейки. Базисная функция, описывающая поля скоростей в ячейке, принята в виде параметра $u_{ij} = const$, который определялся вариационным методом локального потенциала, а поле концентраций компонентов при постоянной скорости жидкости найдено из решения уравнения переноса массы.

При известных концентрациях на входе и выходе тарелки и равновесной концентрации эффективность разделения смеси вычисляется по Мерфи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кафаров В.Б., Шестопалов В.В., Комисаров Ю.А. и др. Исследование структуры потока жидкости на клапанной тарелке // Тр. Москов. хим. тех. ин-та. – 1975. – Вып. 88. – С. 118-120.
2. Патент на полезную модель. Структурированная контактная газожидкостная тарелка. №2011151350. 06.02.2012.

**Ломова О.С.,
Сорокина И.А.,
Яковлева Е.И.,**

ФГБОУ ВПО «Омский государственный технический университет»

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ МАСЛЯНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Необходимость увеличения объемов производства и улучшения качества масел требует внедрения более прогрессивных методов очистки масляных дистиллятов и остатков, в частности применения избирательных растворителей, обеспечивающих значительно более полное извлечение из сырья ценных компонентов.

В настоящее время широкое применение получил метод селективной очистки масляных дистиллятов, в результате которого извлекаются такие нежелательные компоненты, как непредельные углеводороды, серосодержащие и азотсодержащие, полициклические ароматические и нафтоароматические соединения с короткими боковыми цепями, а также смолистые вещества. При этом улучшаются важные эксплуатационные свойства масел: стабильность против окисления и вязкостно-температурные свойства.

На ранних этапах развития процесса селективной очистки нефтепродуктов в качестве избирательных растворителей использовались анилин, нитробензол, жидкий сернистый ангидрид и др. На современных установках применяют в качестве избирательного растворителя фенол, фурфурол и *N*-метилпирролидон и др. (таблица 1). В некоторых случаях при получении высоковязких остаточных масляных рафинатов употребляется парный растворитель – смесь фенола и крезола с пропаном.

N-метилпирролидон имеет ряд преимуществ перед фенолом и фурфуролом. Он обладает более высокой селективностью и растворяющей способностью, меньшей плотностью и вязкостью, эмульгируемостью, низкой токсичностью по сравнению с фенолом и фурфуролом. Также *N*-метилпирролидон не образует азеотропных смесей при кипении с водой, что упрощает его регенерацию и снижает энергозатраты.

В связи с выше изложенным, как за рубежом, так и в России вместо токсичного фенола и фурфурола для процесса селективной очистки масляного сырья все больше используют *N*-метилпирролидон.

Таблица 1 Основные показатели качества растворителей

Основные показатели		анилин	нитробензол	жидкий сернистый ангидрид	фенол	фурфурол	<i>N</i> -метилпирролидон
Плотность, г/см ³		1,022	1,204	2,2638	1,071	1,1598	1,033
Температура, °С	кипения	184,4	210,8	-10,09	181,2	161,7	204
	застывания	-5,89	5,760	16,8	40,9	-36,5	-23,6
Критические	температура, °С	425,65	538	157,25	419	396	451
	Давление, МПа	5,31	11,05	7,795	6,05	5,43	4,78
Молекулярная масса		93,13	123,1	64,02	94	96	99
Вязкость кинематическая, мм ² /с (температура)		4,37 (20)	2,013 (20)	0,3 (-10,09)	3,8 (45)	0,907 (38)	1,79 (20)
Класс токсичности		2	3	3	2	3	4
ПДК, мг/м ³		0,05	0,2	0,5	0,3	10	100

На установке селективной очистки масел Омского НПЗ «Газпром - СМ» производительностью 190 тыс. тонн/год в качестве растворителя используется фенол. Экстрактор с внутренними контактными устройствами выполненными в виде клапанных тарелок. Данная конструкция экстрактора позволяет получать стабильный уровень качества остаточного рафината (коксуемость 0,35 % масс.) с выходом 70%. С целью выявления путей интенсификации работы этой установки проведен её функциональный анализ. Эффективность протекания процесса селективной очистки в значительной степени зависит от применяемого растворителя и обеспечения наилучшего контакта фаз. Одним из вариантов решения выявленных технических проблем установки может быть замена растворителя фенола на *N*-метилпирролидон и замена контактных устройств экстрактора на регулярные или комбинированные насадки.

Экстрактор с внутренними контактными устройствами выполненными в виде клапанных тарелок. Данная конструкция экстрактора позволяет получать стабильный уровень качества остаточного рафината (коксуемость 0,35 % масс.) с выходом 70%.

Проведенные расчеты показали, что при использовании растворителя *N*-метилпирролидона и экстрактора с контактными устройствами насадочного типа для достижения высокого выхода рафината не требуется замена основного аппарата, а только его реконструкция. Также снижаются удельные энергозатраты на 25 кг у. т. /т. сырья и расход сырья на 0,3 кг/т.

Использование насадок позволяет повысить четкость разделения сырья и улучшить групповой химический состав продуктов, в частности снизить содержание смол в рафинате в 1,5 раза и ценных масляных компонентов (парафино-нафтеновых углеводородов) в экстракте в 1,9 раза.

Таким образом, анализ действующей установки селективной очистки масел фенолом позволил предложить пути совершенствования её работы.

Замена растворителей фенола и фурфурола позволила повысить качество базовых масел, улучшить технико-экономические показатели процессов получения ценных нефтепродуктов и решила ряд экологических проблем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Азнабаев, Ш.Т. Избирательные растворители и хладагенты в переработке нефти / Ш.Т. Азнабаев, В.Р. Нигматулин, И.Р. Нигматулин. Уфа: Изд-во УГНТУ, 2000. - 85 с.
2. Теляшев, Р.Г. Анализ отечественного производства моторных масел/ Р.Г. Теляшев, М.Л. Дондэ // Башкирский химический журнал. - 2008. - Т.13, №2. - С. 88-89.
3. Хансон, К. Последние достижения в области жидкостной экстракции / К. Хансон. - М.: Химия, 1974. - 448 с.

РЕШЕНИЕ ОБРАТНЫХ ЗАДАЧ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ МАССОБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

При математическом моделировании химического процесса и реактора необходимо знать численное значение константы скорости реакции. Для расчета констант скоростей реакций используются результаты исследования кинетики химической реакции, то есть опытные значения изменяющихся во времени концентраций компонентов в реакционной среде. Эти данные позволяют установить предполагаемый механизм реакции, составить уравнения кинетики реакции в форме системы дифференциальных уравнений, и в ходе решения этой системы уравнений с различными подставляемыми значениями констант скоростей реакции подбирают такие значения констант скоростей реакции K , при которых расчетные значения кинетических кривых наиболее хорошо совмещаются с опытными значениями.

Рассмотрим модель химического реактора непрерывного действия горизонтального расположения трубчатого типа (рис. 1), который спроектирован для получения продукта В путем изомеризации исходного компонента А.

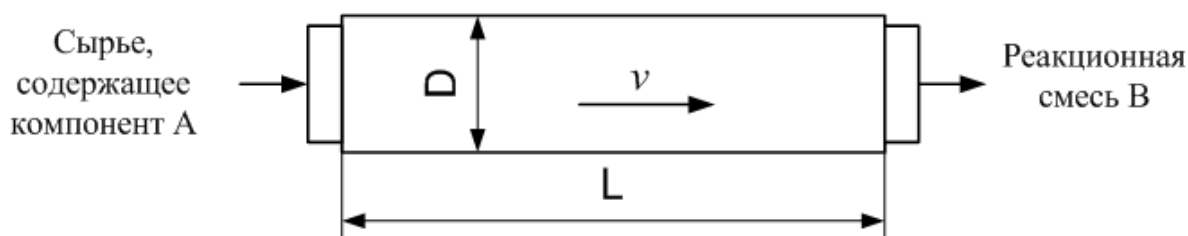


Рис. 1. Моделируемый реактор

Для описания работы аппарата наилучшим образом подходит модель идеального вытеснения. Скорость потока v внутри аппарата постоянна по сечению и его длине. В соответствии с материальным балансом, количество входящего в аппарат сырья равно количеству выходящей реакционной смеси, которая состоит из целевого продукта В, непрореагировавшего компонента А, побочного продукта С, а также инертного содержимого, поступившего вместе с сырьем. При работе реактора протекают реакции, показанные на рис. 2.

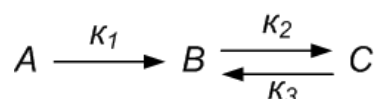


Рис. 2. Реакции, протекающие в реакторе

Примерные кинетические кривые, показывающие изменение концентрации веществ А, В и С, приводятся на рис. 3. Концентрация компонента А падает, а компонента В возрастает. Но так же с ростом концентрации В растет концентрация С (который находится в равновесии с В).

Математическая модель химических процессов, протекающих в аппарате, описывается дифференциальными уравнениями:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot C_A$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B^2 - k_3 \cdot C_C^2$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 \cdot C_B^2 - k_3 \cdot C_C^2$$

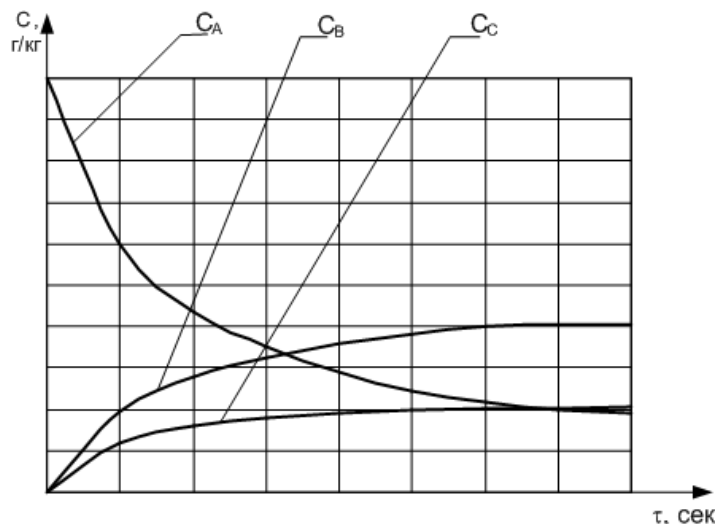


Рис. 3. Примерные кинетические кривые

Решение дифференциальных уравнений вида $\frac{dC}{d\tau} = \varphi(C)$ можно выполнить достаточно простым методом конечных разностей. В этом методе первая производная искомой функции изменения параметра C (например, концентрации) во времени τ задается отношением, в числителе которого находится левая разность $\frac{dC}{d\tau} = \frac{C_i - C_{i-1}}{\Delta\tau}$ и для любого момента времени τ расчетная величина C , находится по уравнению:

$$C_i = C_{i-1} + [\varphi(C)]_{i-1} \cdot \Delta\tau$$

где $[\varphi(C)]_{i-1}$ - численное значение производной $\frac{dC}{d\tau}$ в момент времени τ_{i-1} ;

$\Delta\tau$ - шаг интегрирования.

Для решения уравнений математической модели следует производные концентраций компонентов разложить в левую разность. Далее выразить концентрацию в произвольный момент времени i через концентрацию в предыдущий момент времени $i-1$.

Если константы скорости химических реакций известны, задача решается в прямой постановке, начиная с момента времени $i = 0$. Шаг по времени dt следует принять небольшим. Задачу в прямой постановке легко решить без разработки программы в среде VBA, построив простую табличную модель MS Excel. По результатам расчетов можно построить кинетические кривые.

Если целью моделирования является определение констант скорости химических реакций, то возникает необходимость решения обратной задачи. Известны концентрации компонентов на входе и выходе. Нужно подобрать такие значения констант скоростей, которые позволяли бы получить заданные концентрации при работе с моделью.

Решая обратную задачу можно комбинировать табличную модель MS Excel с программой в среде VBA. В колонку A, начиная со второй строки вводится время с шагом, например, 1 сек. В ячейках B1, C1 и D1 будут вводиться, соответственно, константы k_1 , k_2 и k_3 . Во вторую строку столбца B вводится начальная концентрация компонента A, столбца C – компонента B, столбца D – компонента C. В столбец B, начиная с третьей строки следует ввести формулу расчета текущей концентрации компонента A, полученную путем решения математической модели методом разложения производной в левую разность. В столбец C введите формулу расчета текущей концентрации компонента B, в столбец D – компонента C.

Обратная задача решается путем подбора значений констант скоростей в ячейках B1, C1 и D1. Значения нужно выбрать такими, чтобы концентрация компонентов на выходе, т.е. в последней строке (B42, C42 и D42) табличной модели, была требуемой. Подбирать наугад 3 константы можно очень долго. Поэтому, здесь лучше разработать небольшую программу в среде VBA MS Excel, которая автоматизирует этот процесс.

Подбор констант можно выполнить, например, методом половинного деления. Расчет следует продолжать до получения требуемой точности, например, до тех пор, пока разница между расчетным

значением концентрации C и требуемым значением, не станет меньше наперед заданной величины, скажем 0,01 или 0,001.

Суть метода половинного деления объясняют построения на рис. 4.

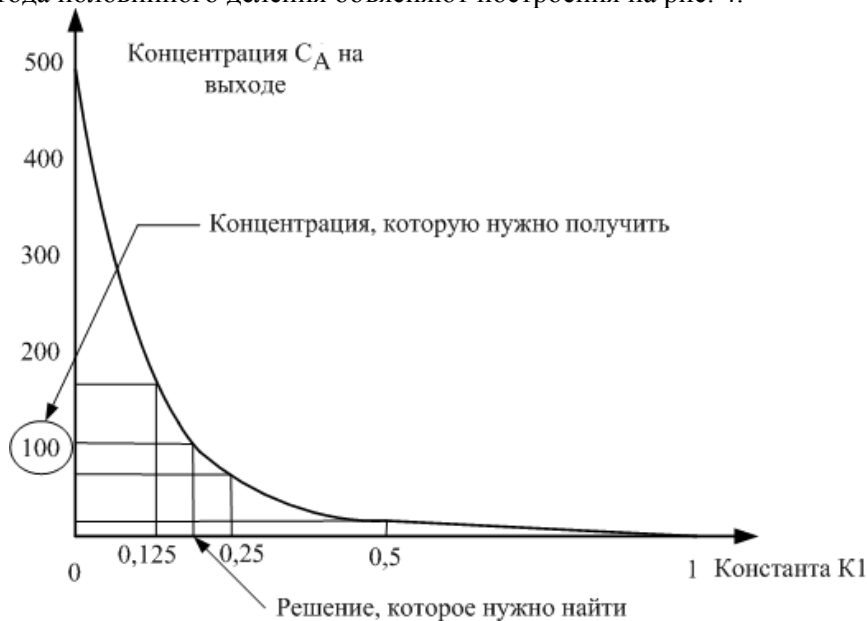


Рис. 4. Пояснения к применению метода половинного деления

Итерации продолжаются до тех пор, пока разница между полученным C и необходимым $C = 100$ по абсолютному значению не станет меньше 0,001 (или другого заданного значения).

Командную кнопку с программой здесь удобнее разместить не на форме VBA, а прямо на листе MS Excel, выбрав команду с панели Элементы управления – Кнопка. В обработчик нажатия по этой кнопке нужно вписать текст программы.

После подбора k_1 в ячейке B1, можно изменить адреса ячеек, с которыми работает программа для вычисления константы k_2 и затем уже – k_3 . Таким образом решение задачи поиска констант скоростей реакции получается в ячейках B1, C1 и D1.

**Мерзляков С.А.,
Елизаров В.В.,
Елизаров Д.В.,**

*Нижекамский химико-технологический институт
(филиал) ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»*

ВЛИЯНИЕ ФЛЕГМОВОГО ЧИСЛА, РАСХОДА И КОНЦЕНТРАЦИИ ПИТАНИЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ БЕНЗОЛ-ТОЛУОЛ

Определение эффективности ректификационных аппаратов является важной задачей. В аппаратах небольшого диаметра на контактных устройствах создается режим полного перемешивания жидкости, а пар, поступающий с концентрацией y_{i-1} барботируя через слой жидкости постоянного состава x_i , уходит с концентрацией y_i .

Эффективность по Мерффи i -ой ступени для бинарной смеси запишется в виде [1].

$$\eta_i = 1 - \exp(-K_{yv}^{(i)}/G_i), \quad (1)$$

где $K_{yv}^{(i)}$ – коэффициент массопередачи, m^3/c , G_i – расход пара на i -ой ступени, m^3/c .

Коэффициент массопередачи выражается через коэффициенты массоотдачи в паровой $\beta_{yv}^{(i)}$ и жидкой фазах $\beta_{xv}^{(i)}$

$$(K_{yv}^{(i)})^{-1} = (\beta_{yv}^{(i)})^{-1} + m_i (\beta_{xv}^{(i)})^{-1}, \quad (2)$$

где m_i – коэффициент распределения для i -ой ступени, принимается в виде $m_i = P_i^* \rho_i / (P_i M)$, P_i^* – давление насыщенных паров низкокипящего компонента, определяемое по уравнению Антуана или Риделя-Планка-Миллера (мм.рт.ст.), P_i – давление на i -ой ступени аппарата (мм.рт.ст.), ρ_i – плотность паров низкокипящего компонента, M – молярная масса.

$$\beta_{yv} = \frac{u_{*r} \left[(0.5 \rho_r \omega_0^2 + \rho_{ж} g h_{ст}) S_0 - 0.5 S_{ж} \rho_{ж} \omega_k^2 \right]}{\arctg \sqrt{R_r S_{сr}} \sqrt{R_r} \left(\rho_r u_{*r}^2 + \frac{2\sigma}{R_3} \right)}, \quad \beta_{xv} = \frac{u_{*ж} \left[(0.5 \rho_r \omega_0^2 + \rho_{ж} g h_{ст}) S_0 - 0.5 S_{ж} \rho_{ж} \omega_k^2 \right]}{\arctg \sqrt{R_{ж} S_{сж}} \sqrt{R_{ж}} \left(\rho_{ж} u_{*ж}^2 + \frac{2\sigma}{R_3} \right)}. \quad (3)$$

Здесь $u_{*ж}$, u_{*r} – динамическая скорость трения в пограничном слое газа и жидкости; ω_0 , ω_k – скорость газа в отверстиях и сечении колонны; ρ_r , $\rho_{ж}$ – плотность газа и жидкости; S_0 , $S_{ж}$ – свободное сечение тарелки и колонны; $h_{ст}$ – высота столба жидкости на тарелке; R_r , $R_{ж}$ – число Рейнольдса для пограничного слоя газа и жидкости; $S_{сr}$, $S_{сж}$ – число Шмидта для паровой и жидкой фаз; σ – поверхностное натяжение на поверхности элементов дисперсной фазы; R_3 – эквивалентный радиус отверстия тарелки.

Расчет параметров, входящих в уравнение (3), на тарелке проводится по выражениям [2], [3]:

$$u_{*ж} = \left[\frac{\rho_r (\omega_0^2 - \omega_k^2)}{4 \rho_{ж}} + \frac{g h_{ст}}{2} \right]^{1/2}, \quad u_{*r} = u_{*ж} \sqrt{\frac{\rho_{ж}}{\rho_r}}, \quad R_{ж} = 11.6 \frac{u_{тр}}{u_{*ж}} \sqrt{\frac{C_{фж}}{2}}, \quad R_r = \frac{11.6 \omega_0}{u_{*r}} \sqrt{\frac{C_{фr}}{2}}, \quad S_{сr} = \frac{v_r}{D_r}, \quad S_{сж} = \frac{v_{ж}}{D_{ж}},$$

$$C_{фж} = 0.058 Re_{ж}^{-0.2}, \quad C_{фr} = 0.058 Re_r^{-0.2}, \quad Re_{ж} = \frac{u_{тр} h_{ст}}{2 \nu_{ж}}, \quad Re_r = \frac{u_{тр} h_{ст}}{2 \nu_r}, \quad h_{ст} = 2.45 d \left[\frac{\rho_r \omega_0^2}{g d (\rho_{ж} - \rho_r)} \right]^{0.35},$$

$$u_{тр} = \omega_0 - u_{*r} R_r^{1/2} \arctg R_r^{1/2}, \quad D_r = \frac{4.3 * 10^{-7} T^{3/2}}{P \left(v_a^{1/3} + v_b^{1/3} \right)^2} \sqrt{M_a^{-1} + M_b^{-1}}, \quad D_{ж} = 7.4 * 10^{-12} \frac{\sqrt{\beta M T}}{\mu \nu^{0.6}}.$$

Здесь D_r и $D_{ж}$ – коэффициенты диффузии; ν – мольный объем вещества; M – молярная масса; T – температура в системе, P – абсолютное давление, β – параметр, учитывающий ассоциацию молекул растворителя.

Определение эффективности действительных тарелок для верхней и нижней секций в колонне проведем по исходным данным приведенным в [4]. Проводится разделение 10 т/ч жидкой смеси бензол-толуол в колонне диаметром 1,8 м с ситчатыми тарелками со свободным сечением 8 % и высотой приемного порога 40 мм, под атмосферным давлением, содержащей 50% масс. бензола и 50% масс. толуола, до достижения 96% масс. бензола в дистилляте и 98% масс. толуола в кубовом остатке. Температура исходной смеси 82 °С. Из уравнений материального баланса: массовый расход дистиллята составляет $D = 5110$ кг/ч, кубового остатка $W = 4890$ кг/ч. Содержание бензола в мольных долях: в питании $x_f = 0.542$; в кубовом остатке $x_0 = 0.023$; в дистилляте $x_{N+1} = 0.965$. Флегмовое число $R = 1.78$.

В верхней и нижней частях колонны определяется средняя концентрация НК компонента $x'_{ср}$ и $x''_{ср}$. В верхней части аппарата отношение $x_{N+1}/x_f = 1.78 < 2$ и распределение концентрации бензола в верхней части аппарата близко к линейному среднюю концентрацию НК компонента принимаем как среднеарифметическую: $x'_{ср} = (x_{N+1} + x_f)/2 = 0.754$. В нижней части аппарата отношение $x_f/x_0 \gg 2$ и распределение концентрации имеет нелинейный характер, среднее значение концентраций принимаем как среднелогарифмическое: $x''_{ср} = x_f - x_0 / \ln(x_f/x_0) = 0.164$.

По уравнениям рабочих линий находится средняя концентрация НК компонента в паровой фазе [4]: в верхней части аппарата $y'_{ср} = x_N R / (R + 1) + x_N / (R + 1) = 0.829$; в нижней части аппарата $y''_{ср} = x_{ср} (R + f) / (R + 1) + x_0 (f - 1) / (R + 1) = 0.206$, f – относительный мольный расход: $f = (x_N - x_0) / (x_f - x_0)$.

Температуры в верхней и в нижней секциях определяются, как средние между температурами кипения чистого бензола и толуола. В верхней части аппарата средняя температура $T = 88^\circ\text{C}$, в нижней части аппарата – $T = 104^\circ\text{C}$.

По уравнению Риделя-Планка-Миллера [5] определим давления насыщенных паров бензола и толуола. Для бензола: $T_b = 353.3$; $T_c = 562.1$; $P_c = 48.3$. Для толуола: $T_b = 383.8$; $T_c = 591.7$; $P_c = 40.6$. Средняя температура в верхней части колонны: $T'_{ср} = (T_N + T_f)/2 = 361$ К. Средняя температура в нижней части колонны: $T''_{ср} = (T_f + T_0)/2 = 377$ К. Давление насыщенного пара бензола: в верхней части колонны $P_b^* = 963.29$ мм.рт.ст.; в нижней части колонны $P_b^* = 381$ мм.рт.ст.

Так как бензол и толуол принадлежат одному гомологическому ряду, смесь считается идеальной, а, следовательно, подчиняется закону Рауля, давление в верхней секции определим как

среднее между давлением питания P_f и давлением на первой сверху тарелке $P_N = 760$ мм.рт.ст., давление в нижней секциях определим как среднее между давлением питания P_f и давлением на первой снизу тарелке P_0 – определяемого по закону Рауля. При $T_0 = 109^\circ\text{C}$ $P_b^* = 1711$ мм.рт.ст., $P_T^* = 725.5$ мм.рт.ст., тогда $P_0 = (x_0)_b P_b^* + (1 - (x_0)_b) P_T^* = 820$ мм.рт.ст. Давление питание определим как среднее между давлениями $P_N = 760$ мм.рт.ст. и $P_0 = 820$ мм.рт.ст. – $P_f = 790$ мм.рт.ст. Тогда давление верхней секции $P' = 775$ мм.рт.ст., нижней секции – $P'' = 805$ мм.рт.ст.

Определим теплофизические параметры для верхней и нижней секций. Динамические вязкости газа и пара в верхней $\mu'_r = 8,425 \cdot 10^{-3}$ мПа·с, $\mu''_r = 8,31 \cdot 10^{-3}$ мПа·с, и нижней секциях $\mu'_ж = 0,2925$ мПа·с, $\mu''_ж = 0,2569$ мПа·с. Поверхностное натяжение смеси: в верхней части - $\sigma'_ж = 20,20 \cdot 10^{-3}$ Н/м; в нижней – $\sigma''_ж = 18,94 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Плотности пара и жидкости в верхней и нижней секциях: $\rho'_r = 2.71$ кг/м³, $\rho''_r = 2.82$ кг/м³, $\rho'_ж = 807,2$ кг/м³, $\rho''_ж = 800$ кг/м³.

Определим гидродинамические параметры в колонне. Массовый расход парового потока в колонне считается постоянным и определяется $V_m = (R + 1)D = 14205.8$ кг/ч. Массовый расход жидкости в верхней части колонны найдем $L_m = RD = 9095.8$ кг/ч, в нижней – $L_m = RD + Gf = 19095.8$ кг/ч, Gf - массовый расход питания. Объемный расход газа и жидкости в верхней секции $G' = V_m / \rho'_r = 1.456$ м³/с, $L' = V_m / \rho'_ж = 0.00313$ м³/с, в нижней – $G'' = L_m / \rho''_r = 1.4$ м³/с, $L'' = L_m / \rho''_ж = 0.00663$ м³/с. Скорость газа в колонне в верхней части $\omega'_k = 0.572$ м/с, в нижней $\omega''_k = 0.55$ м/с. Скорость газа в отверстиях: в верхней части $\omega'_0 = 7.153$ м/с, в нижней $\omega''_0 = 6.874$ м/с, при $F_c = 0.08$. Высота столба жидкости: для верхней секции $h' = 0.04 + 0.01873 = 0.05873$ м, для нижней секции $h'' = 0.04 + 0.03 = 0.07$ м.

Параметры, входящие в уравнения (1), (2), (3) представим в виде таблицы 1.

Таблица 1 – Параметры и их значения входящие в уравнения (1), (2), (3), (4).

Параметр	Верхняя секция	Нижняя секция	Параметр	Верхняя секция	Нижняя секция
Диффузия газа, м ² /с	$4.6 \cdot 10^{-6}$	$6.7 \cdot 10^{-6}$	Число Рейнольдса для пограничного слоя газа	0.87	0.9
Диффузия жидкости, м ² /с	$5.6 \cdot 10^{-9}$	$4.9 \cdot 10^{-9}$	Коэффициент массоотдачи в газовой фазе, м ³ /с	8.98	10.59
Число Шмидта газа	0.663	0.591	Динамическая скорость жидкости, м/с	0.351	0.349
Число Шмидта жидкости	64	47.7	Скорость на границе раздела фаз, м/с	2.9	2.629
Число Рейнольдса в газе	18923	37960	Число Рейнольдса для пограничного слоя жидкости	5.388	5.13
Число Рейнольдса в жидкости	65964	$1.33 \cdot 10^5$	Коэффициент массоотдачи в жидкой фазе, м ³ /с	0.0896	0.11
Коэффициент сопротивления в газе	$8 \cdot 10^{-3}$	$8.8 \cdot 10^{-3}$	Коэффициент распределения	0.044	0.068
Коэффициент сопротивления в жидкости	$6.3 \cdot 10^{-3}$	$6.9 \cdot 10^{-3}$	Коэффициент массопередачи в газе, м ³ /с	1.659	1.395
Динамическая скорость газа, м/с	6	5.87	Эффективность	0.68	0.63

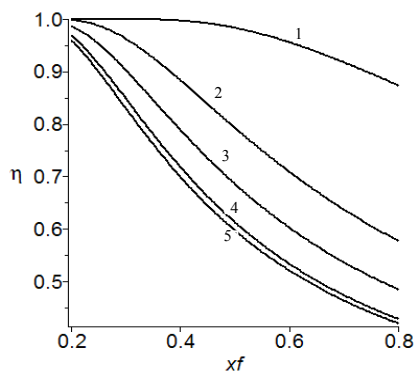


Рис. 1 – Распределение эффективности верхней секции колонны в зависимости от концентрации питания при различных расходах питания и флегмового числа: 1 – $G_f = 5$ т/ч, $R = 1.135$; 2 – $G_f = 10$ т/ч, $R = 1.135$; 3 – $G_f = 10$ т/ч, $R = 1.8$; 4 – $G_f = 15$ т/ч, $R = 1.135$; 5 – $G_f = 10$ т/ч, $R = 2.5$.

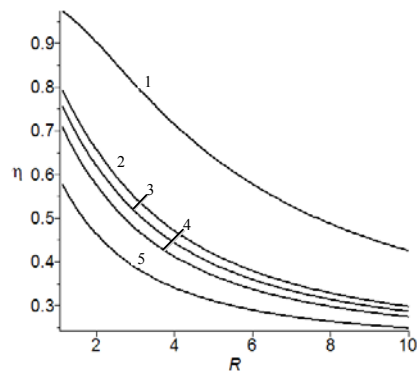


Рис. 2 – Распределение эффективности в зависимости от флегмового числа при различных расходах питания и концентрации питания: 1 – $G_f = 5$ т/ч, $x_f = 0.542$; 2 – $G_f = 10$ т/ч, $x_f = 0.5$; 3 – $G_f = 10$ т/ч, $x_f = 0.542$; 4 – $G_f = 10$ т/ч, $x_f = 0.6$; 5 – $G_f = 15$ т/ч, $x_f = 0.542$.

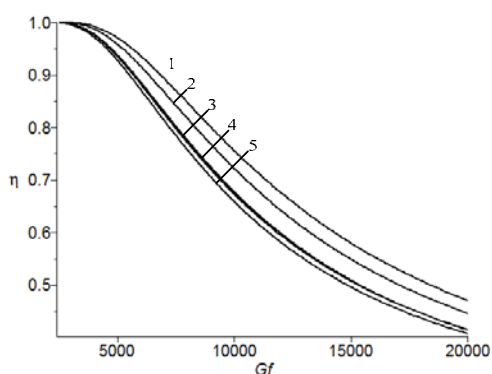


Рис. 3 – Распределение эффективности в зависимости от расхода питания при различных концентрациях питания и флегмового числа: 1 – $x_f = 0.3$, $R = 3$; 2 – $x_f = 0.4$, $R = 2.31$; 3 – $x_f = 0.5$, $R = 1.86$; 4 – $x_f = 0.6$, $R = 1.49$; 5 – $x_f = 0.7$, $R = 1.21$.

согласуются с эмпирическими данными. Расчет эффективности по предложенному методу позволяет оценить КПД секции в зависимости от конструктивных, теплофизических параметров и технологических режимов работы аппарата.

На рис. 1 – 3 приведены зависимости эффективности верхней секции колонны, рассчитанные по предложенной методике, при различных значениях G_f , x_f и R .

Для определения эффективности ситчатых тарелок используется эмпирическая зависимость [4], [7]:

$$\eta_{\text{цт}} = 0,492(\mu_{\text{ж}} \alpha)^{-0,245}, \eta_l = \eta_{\text{цт}}(1 + \Delta) \quad (15)$$

где $\mu_{\text{ж}}$ – вязкость сырья в сПз, α – коэффициент относительной летучести разделяемых компонентов, Δ – поправка на длину пути жидкости [4].

Значение эффективности, полученное по (15), для рассмотренной колонны равно 0,59 как для верхней, так и для нижней секции. По другой зависимости принятой в [4], КПД колонны равен 0,63. Полученные значения эффективности по предложенному методу удовлетворительно

Результаты работы получены в рамках использования гранта президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых МД-552.2011.8 (договор № 16.120.11.552-МД от 18.02.2011)

1. Кафаров В.В. Основы массопередачи. 2-е изд., перераб. и доп. -М.: Высшая школа, 1972. – 496 с.
2. Дьяконов С.Г. Определение эффективности контактных устройств на основе гидродинамической аналогии / С.Г. Дьяконов, В.В. Елизаров, Д.В. Елизаров, С.А. Мерзляков // Вестн. Казан. гос. технолог. ун-та. – 2009. - №3. ч. 1. – С. 57–64.
3. Дьяконов, С.Г. Теоретические основы проектирования промышленных аппаратов химической технологии на базе сопряженного физического и математического моделирования / С.Г. Дьяконов, В.В. Елизаров, В.И. Елизаров. – Казань: КГТУ, 2009. – 456 с.
4. Павлов, К.Ф., Романков, П.Г., Носков, А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии / К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.А. Носков. – 10-е изд., перераб. и доп. – Л. : Химия, 1987. – 576 с.
5. Рид, Р. Свойства газов и жидкостей: справочное пособие / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд ; пер. с англ. ; под ред. Б.И. Соколова. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л. : Химия, 1982. – 592 с. : ил.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА МЕТОДОМ ТРАНСЭТЕРИФИКАЦИИ МАСЕЛ С МЕТАНОЛОМ

Экономия энергоносителей нефтяного происхождения, ужесточение норм выбросов вредных веществ с отработавшими газами дизелей, а также ограничение эмиссии диоксида углерода заставляют большинство стран искать пути снижения опасности влияния тепловых двигателей на окружающую среду. Зависимость от экспорта нефти можно рассматривать как вопрос национальной, экономической и энергетической безопасности, а использование нефтепродуктов несёт в себе значительную экологическую опасность. Это определяет актуальность исследований и разработок, направленных на диверсификацию сырьевой базы, поиск альтернативного моторного топлива [1]. Для дизельных двигателей широкое распространение в Европе и США получило биодизельное топливо (биодизель), представляющее собой смесь метиловых (этиловых) эфиров жирных кислот. Биодизельное топливо обладает следующими достоинствами:

- хорошие смазочные характеристики;
- более высокое цетановое число;
- увеличение срока службы двигателя;
- высокая температура воспламенения.

В рамках данной работы будет смоделирована стационарная модель процесса получения биодизельного топлива.

Биодизельное топливо – результат реакции трансэтерификации растительного масла с этиловым или метиловым спиртом (алкоголиз) с образованием сложных эфиров в состав которых входит спирт и остаток кислоты исходного эфира – происходит переход ацильных радикалов эфира к молекуле спирта. Схематично эту реакцию можно показать так, как на рис. 1.

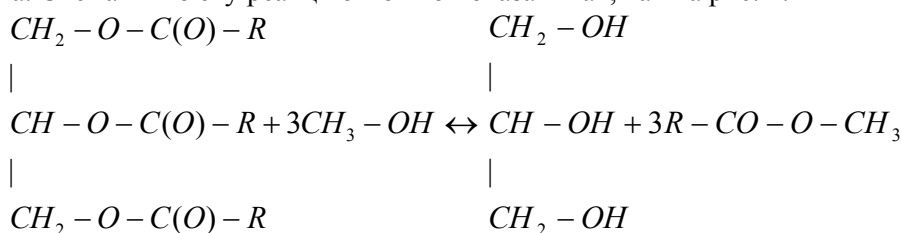
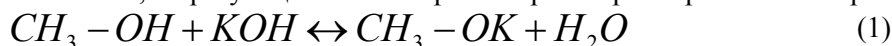


Рис.1 - Суммарное уравнение реакции алкоголиза

Алкоголиз осуществляется при наличии катализатора. Без катализатора он протекает крайне медленно даже при температуре 250 °С. В описанном выше примере катализатором является алкогольат калия, образующийся в спиртовом растворе по равновесной реакции:



Схему реакции метанолиза можно представить в общем виде:

Стадия 1.

триацилглицерин + метиловый спирт \Leftrightarrow *диацилглицерин + метиловый эфир высшей алифатической кислоты*

Стадия 2.

диацилглицерин + метиловый спирт \Leftrightarrow *моноацилглицерин + метиловый эфир высшей алифатической кислоты*

Стадия 3.

моноацилглицерин + метиловый спирт \Leftrightarrow *глицерин + метиловый эфир высшей алифатической кислоты*

Условно процесс производства биодизеля можно разбить на следующие составляющие:

- процесс переэтерификации;
- сепарация;
- рекуперация алкоголя;
- очистка (мойка) готового продукта.

В качестве сырья для производства биодизельного топлива используют рапсовое, соевое, подсолнечное, пальмовое масла; животные жиры; масло, использованное для жарки; масла и жиры с высокой вязкостью.

Для получения более полного прохождения реакции ее осуществляют ступенчато в нескольких реакторах [2]. Фактически процесс производства биодизеля есть процесс переэтерификации. Масло и избыток метанола (в меньшей степени этанол) реагируют в присутствии гидроксида натрия или калия до полной переэтерификации при температуре 45-70°C. В результате получаются сложный метиловый эфир и глицерин в качестве побочного продукта.

Работа химического реактора, в котором получают биодизельное топливо, протекает в сложных условиях и зависит от многих параметров, некоторыми из них можно управлять. Оптимизацию можно рассматривать как определение величин управляемых технологических параметров, при которых в заданных начальных условиях и с учетом имеющихся ограничений реактор работал бы в самом выгодном режиме. При оптимизации периодических процессов конечной целью решения является только степень превращения U (доля превращения исходных компонентов) или конечная концентрация исходных компонент реакции. Отыскание критерия оптимизации в общем случае сводится к варьированию многими независимыми переменными (управляющими параметрами), предельные значения которых определяются технологическими условиями. В рассматриваемом случае трансэтерификации растительных масел со спиртами в качестве управляющих переменных выберем:

- 1) температуру;
- 2) норму перемешивания;
- 3) водное содержание используемого спирта;
- 4) количество излишка используемого спирта.

Оптимального управления будет сформулирована следующим образом: необходимо найти такие значения температуры, катализатора, нормы перемешивания, водного содержания и излишка используемого спирта, при котором выход конечного спиртового эфира будет максимальным. [4]

Температура имела границу от 28°C до температуры кипения метанола с установленным градусом крепости 190 единиц - 79°C. Низшая граница водного содержания этанола была взята на 190 единицах установленного градуса крепости (пять процентов воды по весу); высшая граница - была равна 200 единицам установленного градуса крепости метанола (нулевой процент воды по весу). Более низкий уровень перемешивания сопровождается коротким перемешиванием, более высокий уровень перемешивания будет представлять собой энергичное перемешивание до состояния суспензии.

Строим технологическую схему, используя операции из готовой библиотеки программного пакета Ansys Hysys (рис. 2). При этом задаем параметры и дополнительные материальные и энергетические потоки, необходимые для функционирования тех или иных объектов. Результаты вычислений представлены на рис. 3.

В результате статического моделирования процесса трансэтерификации были получены следующие оптимальные параметры для ведения процесса трансэтерификации:

- 1) температура, близкая к комнатной – 29-30°C;
- 2) степень перемешивания – энергичное до того момента, пока реакционная смесь не станет гомогенной;
- 3) для успешной реакции необходим 95-98%-ый метанол;

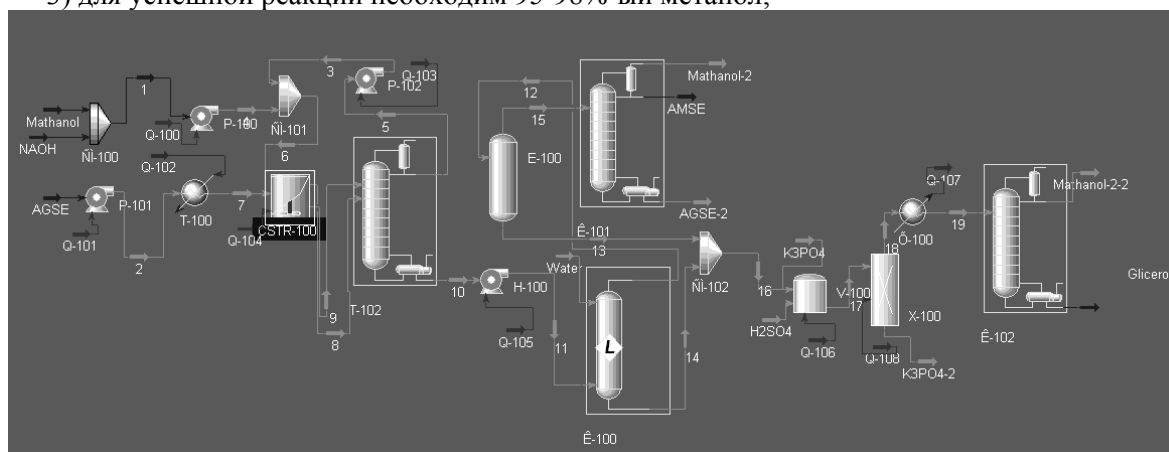


Рис. 2 – Технологическая схема процесса получения биотоплива (лабораторный вариант)

Name	NaOH	Glycerol	AMSE	ACSE	Methanol
Доля пара	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Температура [C]	28,0000	28,0000	28,0000	28,0002	28,0000
Давление [kPa]	1400,0000	1400,0000	1400,0000	1400,0000	1400,0000
Мольн. расход [kgmole/h]	44,5611	5,9721	2,5125	47,1619	5,9721
Масс. расход [kg/h]	1782,3101	550,0000	750,0000	1865,6434	550,0000
Об. расх. жидк. [m3/h]	1,0000	0,4362	2,1307	1,1047	0,4362
Теплосодерж. [kJ/h]	3,69526e+05	4,04288e+06	1,41611e+06	4,31707e+06	4,04288e+06

Name	3	4	5	8	6
Доля пара	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>
Температура [C]	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>	28,0000
Давление [kPa]	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>
Мольн. расход [kgmole/h]	<empty>	47,1619	<empty>	<empty>	<empty>

Рис. 3 – Результаты вычислений основных и вспомогательных материальных потоков

4) 50%-ный избыток к массе рапсового масла метанола с NaOCH₃ или 100% избыток к массе рапсового масла с NaOH дали максимальную конверсию.

Оптимальные условия температуры трансэтерификации для изготовления метилового эфира не имели никаких обнаруживаемых эффектов на окончательную конверсию в эфир. Однако, более высокие температуры уменьшали время, которое требовалось для достижения максимальной конверсии. Вероятно, стоимость энергии для нагрева должна превысить величину времени, сохраненного использованием более высокой температуры. Поэтому, комнатная температура – это оптимальная температура для конверсии, если исходить из идеи экономической рентабельности установки. Высокая степень конверсии могла быть получена, если фазы масла и алкоголя были смешаны в одной гомогенной фазе. Для этого необходимо в начальной фазе чрезвычайно энергично перемешать масло с метанолом. Когда смесь реакции гомогенна, конверсия и время достижения максимума конверсии не зависят от перемешивания. Присутствие воды в реакции смешивания существенно уменьшает конверсию масла в эфир.

К вопросу об экологической безопасности биодизельного топлива: несмотря на широкое использование и производство в качестве биодизельного топлива метиловых эфиров растительных масел, метанол, используемый при этом, добывается из нефтяного сырья. Кроме того, известна и токсичность метанола и его влияние на нервную и сосудистую систему живых существ. Для обеспечения более безопасной эксплуатации и экономии природных минеральных ресурсов предполагается использовать в дальнейших исследованиях этанол, как более безопасное по сравнению с метанолом вещество [5]. При использовании низкосортного и вторичного масла качество конверсии несколько снижается, тем не менее, установка становится более окупаемой. Кроме того, идет поиск более эффективных катализаторов, которые позволили бы добиться высокой степени конверсии даже при использовании низкосортного сырья. При использовании совместной установки по получению биодизеля и этанола себестоимость сырья уменьшается вдвое.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аблаев А.Р. Большая нефть и биотопливо // Биотехнология. - 2011. - N 3. - С.8-14.
2. Анисимов А.С., Горошко С.А. Оптимальные параметры процесса получения и рецептуры биодизельного топлива на основе метилового эфира соевого масла // Альтерн. энергетика и экол. - 2011. - N 9(101). - С.47-52.
3. Балалаева, И.П. Новые дизельные топлива / И.П. Балалаева // Автомобильный транспорт. – 2004. – № 8. – С. 41-42.
4. Боровков, В.М. Итоги и научно-технические проблемы использования растительной биомассы и органосодержащих отходов в энергетике / В.М. Боровков, Л.В. Зысин, В.В. Сергеев // Известия РАН. Энергетика. – 2002. – № 6. – С. 13-19.
5. Анискин, В.Н. Перспективы использования растительных отходов в качестве биотоплив / В.Н. Анискин, А.В. Голубкович // Теплоэнергетика. – 2004. – № 5. – С. 60-65.

ИННОВАЦИОННЫЕ ПРИКЛАДНЫЕ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Анализ данных департамента информации Счетной палаты на конец 2010 года показал, что из всего существующего на сей день основных производственных фондов нефтехимической промышленности на территории Российской Федерации износ составляет более 80 %, а средний возраст – более 20 лет. В таком состоянии таится угроза техногенных катастроф, ибо этот сектор несет в себе большую химическую, пожарную и экологическую опасность, и спасает пока лишь высокая культура производства и высококвалифицированные кадры.

И все мы прекрасно понимаем, что нельзя создавать современную, конкурентоспособную, высококачественную продукцию, работая на старом, изношенном оборудовании. Тем самым можно сказать, что существенная доля ОПФ отечественной нефтехимической промышленности, нуждается в модернизации и не просто в модернизации путем закачки денег не понятно куда и сколько, а необходимо проводить инвестирование после системного анализа модернизируемого или проектируемого объекта. До настоящего времени отсутствует четкая стратегия модернизации и технического перевооружения отечественной нефтепереработки и реальный механизм ее выполнения.

С целью изменения сложившегося положения необходимо реализовать стратегию строительства новых НПЗ, осуществить оптимизацию мощностей действующих заводов и их реконструкцию, модернизацию.

И я считаю, что одним из решений данной проблемы сложившиеся перед проектными институтами является использование такого программного пакета как Unisim и AVEVA. Использование такого ряда программного пакета позволяет добиваться наилучших результатов при проектировании, повысить производительность труда коллектива проектировщиков, за достаточно короткое время произвести расчеты, а также использование их на практике дает возможность минимизировать затраты на проведение предпроектных работ, ускоряет проведение строительно-монтажных работ за счёт комплексного восприятия их видов и объёма в целом.

Программа Unisim позволяет инженеру-проектировщику создавать концептуальную модель. Затем на основании концептуальной модели, можно построить стационарную расчетную модель и рассчитать оптимальные технологические параметры. Затем можно рассчитать размеры оборудования и его стоимости, затем – провести динамические расчеты и определить стратегию управления. И наконец, установка построена и работает, но, возможно, инженер захочет просчитать различные реальные режимы ее работы, провести исследования типа «что будет, если...», попытаться расширить существующие узкие места или найти оптимальные режимные параметры [1].

Не всегда даже на стадии приёмки документации заказчик может оценить правильность принятия решений. Формировать наглядную модель можно с помощью программы AVEVA. При формировании наглядной модели объекта заказчик и специалисты строительно-монтажных организаций могут активно принимать участие на стадии разработки проекта, согласовывая основные технические решения уже на ранних стадиях проектирования и далее на всем протяжении жизненного цикла проекта, значительно уменьшая количество несоответствий и коллизий на строительной площадке.

Как правило, заказчику передается разработанная трехмерная модель будущего объекта, которая используется на последующих стадиях реализации проекта. Трехмерная модель объекта позволяет также эффективно проводить обучение персонала до пуска комплекса.

Решения, реализованные на одном объекте, могут легко тиражироваться в типовых проектах.

Программа моделирования расширяет возможности управления проектом и в режиме реального времени позволяет осуществить контроль над ходом его выполнения.

И в заключении хотелось бы отметить, что современные прикладные программы, предназначенные для технологических расчетов с последующим трехмерным моделированием технологического процесса, обеспечивают выполнение проектов любой сложности в сжатые сроки с высоким качеством и конкурентоспособной ценой.

ЛИТЕРАТУРА

1. HYSYS. Process – Руководство пользователя.

*Мушнин А.В.,
Елизаров Д. В.,
Елизаров В. В.,*

*Нижекамский химико-технологический институт
(филиал) ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»*

МОДЕЛИРОВАНИЕ АВАРИЙНЫХ СИТУАЦИЙ В НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ОТРАСЛИ ДЛЯ ОБУЧЕНИЯ ПЕРСОНАЛА

Безопасное ведение процессов, протекающих на химическом производстве, является одной из важнейших задач при функционировании предприятия. Постоянная модернизация производств, поиск все более эффективных способов получения продукции, наращивание объемов и ужесточение экологических норм, требуют наличия современной системы управления химико-технологическими процессами. Неотъемлемой частью системы управления является задействованный в ее работе персонал, от уровня подготовки которого зависит эффективность функционирования всего комплекса.

Создание системы обучения, которая позволит персоналу довести до автоматизма навыки диагностирования возможных отклонений от нормального режима, выявления их причин, прогнозирования возможных последствий, принятия и реализации правильных решений по ликвидации или локализации аварийных ситуаций способствует решению данной задачи. Необходимость наличия таких систем на производственных объектах определяют следующие нормативные акты:

- Методические указания о порядке разработки плана локализации и ликвидации аварийных ситуаций (ПЛИАС) на химико-технологических объектах РД 09-536-03 п.1.7, утв. постановлением Госгортехнадзора РФ от 18 апреля 2003 г. №14;
- Общие правила взрывобезопасности для взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств ПБ 09-540-03 п.2.12, утв. Постановлением Госгортехнадзора РФ от 5 мая 2003 г. №29;

Большая науко- и трудоемкость разработки таких программных продуктов сказывается как на длительности, так и на большой стоимости выполняемых проектов, что и объясняет причину низкой обеспеченности предприятий подобными программными комплексами. Здесь кратко изложена технология разработки компьютерного тренажера для химического производства.

Была поставлена задача реализации следующих функций тренажера:

- специализированная тренажерная модель моделируемого цеха (технологического узла);
- программное обеспечение, реализующее на базе персонального компьютера рабочее место (станцию) администратора (инструктора) обучения;
- набор упражнений для отработки навыков и комплексного умения безопасного и эффективного управления процессом, согласно плану ликвидации аварийных ситуаций;
- на базе персонального компьютера реализуется рабочее место (станция) оператора (обучаемого).

Помимо всех вышеперечисленных функций разработанный комплекс оснащен электронно-справочной документацией и базой данных технологического оборудования. Используемые математические модели разработаны большим авторским коллективом [1, 2].

Руководство пользователя содержит описание структуры программного обеспечения тренажера, интерфейса пользователя, математических моделей процессов, а также всего комплекса упражнений, предназначенных для освоения пуска, планового и аварийного останова.

При запуске программы появляется окно входа в систему. Здесь происходит выбор пользователя, ввод пароля, выбор схемы и теста. Каждому пользователю, в соответствии с занимаемой должностью определяются определенные узлы и упражнения, на которых он сможет проходить обучение. После выбора пользователя необходимо выбрать номер и название схемы (узла, блока) на котором обучаемый (тестируемый) будет отрабатывать свои действия. Схема определяет какой узел цеха будет загружен в программу. Для каждой схемы существует набор тестов в соответствии с аварийными ситуациями, описанными в ПЛИАС.

После нажатия кнопки «ОК» перед пользователем появляется окно общего вида, изображенное на Рис. 1. Это основное окно, в котором происходит весь процесс обучения и тестирования. Оно состоит из нескольких рабочих областей.

1 – Основная рабочая область, в которой пользователь выполняет различные действия по управлению технологическим процессом. Данная область полностью повторяет функциональную схему данного технологического узла, за исключением оригинальной системы и способа визуализации технологических объектов.

2 – Область просмотра всей схемы для визуального обзора (миникарта). Данная область позволяет пользователю оперативно осуществлять управление всей технологической схемой, быстро перемещаться из одного участка схемы в другой и помогает ориентироваться и запоминать относительное расположение объектов.

3 – Рамка текущей рабочей области, выделенная зеленым цветом, показывает пользователю тот участок технологической схемы, обзор которого он сейчас осуществляет. Переход по схеме с помощью миникарты осуществляется нажатием левой кнопкой мыши на соответствующую область миникарты, которая подсвечивается зеленым цветом.

4 – Кнопки действий – «Закрыть окно», «Старт», «Финиш», «Выбор действия», «Свернуть» или «Показать» миникарту, «Справочник». Они расположены в нижнем левом углу слева-направо, соответственно. При нажатии на кнопку «Справочник» пользователь получает доступ к электронно-справочной системе (меню «Справка»), в которую входят «Руководство пользователя», «Технологическое оборудование» и «Упражнения». При нажатии кнопки «Старт» происходит запуск схемы, начинает работать технологическое оборудование.

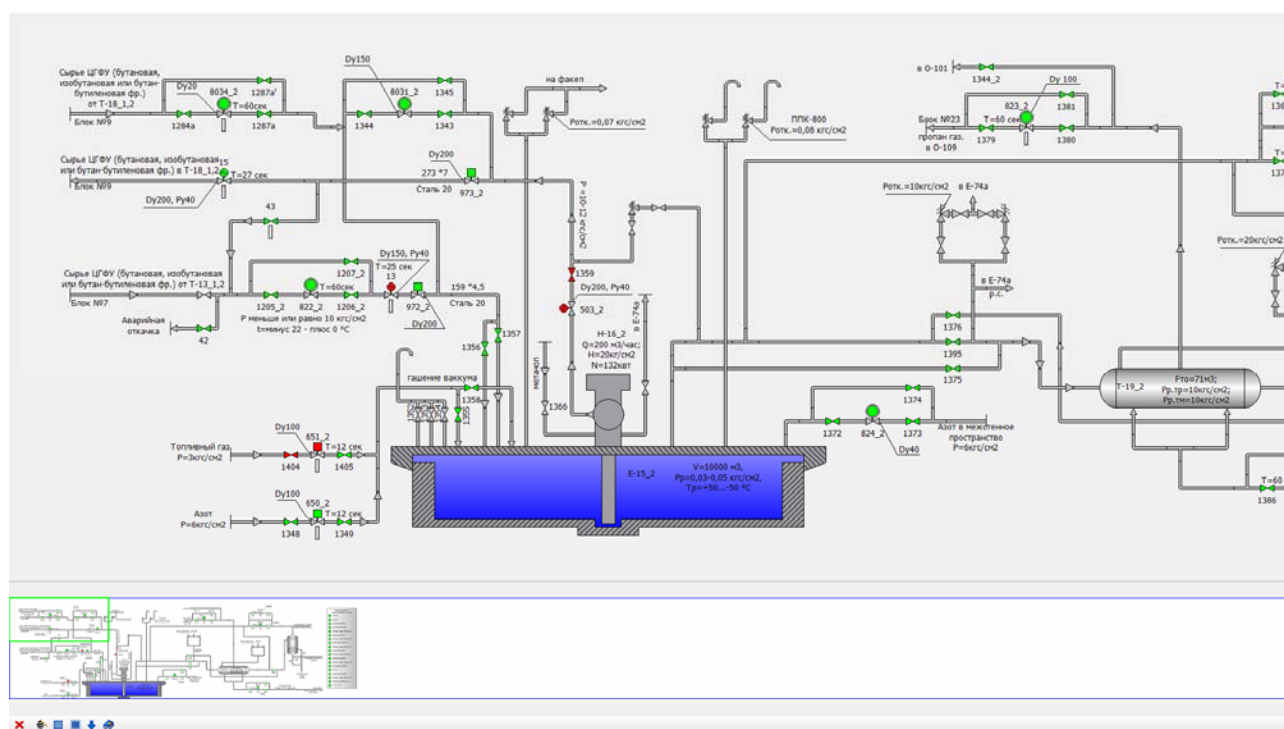


Рис. 1. Окно общего вида

Пользователю, в зависимости от настроек теста, дается определенное количество времени на выполнение конкретного действия.

Все действия делятся на несколько типов:

– текстовые – действия, которые не связаны с работой технологического оборудования, к ним относятся: позвонить, предупредить, сообщить и т.п.; при необходимости совершения данного действия активируется кнопка выбора действия (в остальное время она неактивна). При ее нажатии на экране появляется список возможных действий и от пользователя требуется выбрать одно из них. Для выбора конкретного действия необходимо два раза щелкнуть по выбранному пункту, либо выделить его одинарным щелчком левой кнопкой мыши и нажать кнопку «ОК»

– действия, связанные с работой технологического оборудования. К ним относятся: открытие/закрытие арматур, электроздвижек, отсечных клапанов, установка автоматического режима регулятора, пуск или останов насоса и т.п.;





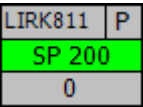
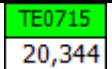
– действия по ожиданию – к ним относятся все действия, в которых необходимо дождаться заполнения/опорожнения емкости, выхода объекта на режим, открытия/закрытия клапана и т.п.

Результаты тестирования редактированию (удаление, исправление) не подлежат, все пройденные тесты выбранного пользователя сортируются по дате проведения.

Перечень управляющих элементов на схеме представлен в таблице 1. К ним относятся: арматура с ручным приводом, которая может иметь два фиксированных положения: открыто/закрыто. Это состояние отображается изменением цвета арматуры: зеленая - открыто, красная – закрыто; электрозадвижка и отсечной клапан, которые могут находиться в аналогичных состояниях. Отображение состояния насосов, компрессоров и оборудования, не присутствующего на данной схеме представлено в таблице 1 в виде кнопки управления насосом. Весь перечень оборудования, не присутствующего на схеме группируется в одноименную таблицу, которая размещается на конце схемы. К непосредственным элементам управления относится панель регулятора, на которой отображается название контура регулирования, режим работы (ручной/авто), значение уставки SP и текущее значение измеряемой величины. Панель индикации представляет собой упрощенный вид панели регулятора, на которой присутствуют название контура и текущее измеряемое значение.

Таблица 1

Обозначение оборудования на схеме

№п./п.	Графическое изображение	Назначение
1		Арматура
2		Электрозадвижка
3		Отсечной клапан
4		Кнопка управления насосом
5		Панель регулятора
6		Панель индикации

Для непосредственного управления положением арматуры, электрозадвижки, отсечного клапана необходимо совершить двойной щелчок левой кнопкой мыши по выбранному элементу, после чего появляется окно, предлагающее открыть или закрыть его, в зависимости от первоначального положения. Красный цвет означает, что арматура закрыта, зелёный означает, что арматура открыта.

При двойном клике по кнопке управления насосом появляется окно, предлагающее запустить или остановить насос, в зависимости от его первоначального положения. Красный цвет означает, что насос выключен, зелёный означает, что насос включен.

Все действия пользователя должны строго соответствовать положениям регламента и ПЛАС, поэтому все отклонения от этих предписаний заносятся в базу как совершенные ошибки. Одним из условий функционирования системы является отведение определенного интервала времени на выполнение конкретного действия. К примеру, на открытие арматуры дается 20 секунд времени, а на остановку насоса 30. Выбранный временной интервал зависит от производственной временной необходимости для выполнения того или иного действия. При проектировании программного комплекса не ставилось задачи полного временного соответствия технологическому процессу, что позволило значительно упростить и ускорить процесс обучения и тестирования персонала. При выборе неверного действия, ошибочной установке значения или открытия-закрытия клапана система выдает ошибку в нижней панели и записывает ошибку в базу. Если пользователь не успел выполнить действие до окончания отпущенного времени, то система выдает ошибку о превышения временного интервала. Невыполненное пользователем действие выполняется системой автоматически. По окончании или остановки тестирования по желанию пользователя – формируется краткий отчет. Более подробно с ошибками пользователя можно знакомиться в окне администратора. По окончании тестирования оценочная система выдает отчет, в котором записано общее время выполнения упражнения и список всех допущенных ошибок. Принятие решения о сдаче/несдаче упражнения и о выставлении оценки лежит на администраторе, который является экспертом в данной области. Ошибки могут быть разделены на два типа, существенные и несущественные. К несущественным можно отнести ошибки, которые эксперт может посчитать незначительными. К примеру, в реальной ситуации, аппаратчик может открыть/закрыть в первую очередь арматуры, находящиеся вблизи его текущего местоположения, а затем те, которые находятся вдалеке. Это позволит существенно

сократить время выполнения данных операций, но на процесс ликвидации аварии не окажет сильного влияния. Эксперт знает эти особенности, и такие ошибки в расчет брать не будет. К существенным ошибкам отнесем те, в которых пользователь совершил кардинально не правильные действия, либо вообще не совершил одно/несколько из них. По мнению разработчиков и заказчиков данного комплекса, данный этап развития подобных программ не дает возможности построения объективной экспертной оценочной системы. Этот вопрос является не менее сложным, чем весь процесс построения тренажерного комплекса.

Разработанный программный комплекс успешно апробирован и внедрен на реальном предприятии, о чем имеется акт ввода в эксплуатацию.

Работа выполнена в рамках использования гранта президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых МД-552.2011.8 (договор № 16.120.11.552-МД от 18.02.2011).

1. Елизаров, Д.В. Моделирование кинетики химической реакции и массопереноса реакционно-ректификационного процесса при дегидратации триметилкарбинола / Елизаров Д.В., Мушнин А.В. // Вестн. Казан. гос. технолог. ун-та. – 2011. – Т.14. №9. – С. 104-108.
2. Камалиев Т.С. Проектирование конструктивных и технологических параметров барботажных тарелок по заданной степени извлечения компонентов жидкой смеси / Камалиев Т.С., Елизаров Д.В. // Вестн. Казан. гос. технолог. ун-та. – 2011. – Т.14. №9. – С. 127-131.

*Парфенова М.С.,
Панов Ю.Т.,
Ермолаева Е.В.,
Земскова В.Т.,*

*Владимирский государственный университет имени
Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых*

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА КАРБИДИЗАЦИИ ИЗДЕЛИЙ

Работа была направлена на расчет оптимальных технологических режимов термообработки композиционных материалов при получении изделий различных геометрических форм из пенокарбида титана.

В соответствии с потребностью таких отраслей, как ракетостроение и авиация особый интерес для изучения представляют изделия следующих геометрических форм:

-прямоугольный параллелепипед размерами $A \times B \times H$, когда A, B, H - соизмеримы (одного порядка);

- полый цилиндр с толщиной стенки B , высотой H и внутренним радиусом R

-полый осесимметричный конус с размерами: R_1 - внутренний радиус нижнего основания конуса, R_2 - внутренний радиус верхнего основания конуса, H - высота конуса, B - толщина стенки конуса.

Задача оптимизации технологического процесса карбидизации изделий заключалась в определении такой скорости подъема температуры в печи карбидизации, при которой возникающий в изделии градиент температур не превышал бы предельно допустимого значения. Далее при найденной оптимальной скорости изменения температуры определялось полное время карбидизации.

Для моделирования процесса прогрева изделий различных геометрических форм в общем виде использовали уравнение нестационарной теплопроводности вида:

$$\frac{\partial T(x, y, z, \tau)}{\partial \tau} = a([Ti], [C], T) \left(\frac{\partial^2 T(x, y, z, \tau)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T(x, y, z, \tau)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T(x, y, z, \tau)}{\partial z^2} \right) + f(x, y, z), \quad (1)$$

где $a([Ti], [C], T)$ – температурная зависимость коэффициента температуропроводности от начального состава композиции пенокарбида титана; τ – текущее время; x, y, z – координаты трехмерного пространства, f – функция внутренних источников тепла. Это уравнение описывает распределение тепла в неподвижной среде (изделие). Для решения данной тепловой задачи использовали метод дробных шагов, который сводит решение сложной многомерной задачи к решению ряда одномерных.

С помощью данных машинного эксперимента получили зависимости максимального температурного градиента и полного времени карбидизации от геометрических размеров изделия и скорости его нагрева.

В результате была разработана программа в среде Matlab, в которой, задав исходные геометрические размеры изделия и максимально допустимое значение градиента температуры, рассчитываются оптимальная скорость нагрева изделия и полное время карбидизации.

Переход А.А.,

*ГБОУ СПО Нижнекамский нефтехимический колледж,
республика Татарстан, г. Нижнекамск*

ПРОЕКТ СИСТЕМЫ АВТОМАТИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА НА БАЗЕ TRACE MODE

Автоматизация — одно из направлений научно-технического прогресса, применение саморегулирующих технических средств, экономико-математических методов и систем управления, освобождающих человека от участия в процессах получения, преобразования, передачи и использования энергии, материалов или информации, существенно уменьшающих степень этого участия или трудоёмкость выполняемых операций. Требуется дополнительное применение датчиков (сенсоров), устройств ввода, управляющих устройств (контроллеров), исполнительных устройств, устройств вывода, использующих электронную технику и методы вычислений, иногда копирующие нервные и мыслительные функции человека. Наряду с термином автоматический, используется понятие автоматизированный, подчеркивающий относительно большую степень участия человека в процессе.

Цель автоматизации — повышение производительности труда, улучшение качества продукции, оптимизация управления, устранение человека от производств, опасных для здоровья, повышение надежности и точности производства, увеличение конвертируемости и уменьшение времени обработки данных.

Используя возможности среды разработки был создан проект демонстрирующий лишь несколько возможных подходов к построению систем автоматизации при помощи Trace Mode 6. Данная среда разработки обладает большим многообразием методов, способов и инструментов для проектирования автоматизированных систем управления.

В период работы над проектом была разработана мнемосхема технологического процесса с помощью инструментальной среды разработки Trace Mode 6, созданы алгоритмы управления визуализацией мнемосхемы на языке Техно-FBD и обеспечена непрерывная работа схемы через заданные интервалы времени, путем привязки алгоритма работы схемы к генератору.

Инструментальная система TRACE MODE 6 предназначена для автоматизации промышленных предприятий, энергетических объектов, интеллектуальных зданий, объектов транспорта, систем энергоучета и т.д. TRACE MODE позволяет комплексно автоматизировать управление как технологическими, так и бизнес-процессами производства для достижения высокой экономической эффективности и быстрого возврата инвестиций.

TRACE MODE 6 располагает встроенными драйверами, позволяющими подключать более полутора тысяч марок - контроллеров, удаленного УСО, плат ввода/вывода и промышленных сетей. TRACE MODE 6 позволяет создавать системы автоматизации различного класса - для мониторинга и управления, выполненных по различным архитектурам - централизованным, распределенным, смешанным. Особое место отводится системам, построенным на PC-based контроллерах (PAC-контроллерам), поскольку для такого рода проектов в TRACE MODE 6 применяется единый инструмент создания информационного и математического обеспечения, как рабочих станций (АРМ) верхнего уровня, так и контроллеров, реализующих нижний уровень в иерархии систем автоматизации. Использование технологии автопостроения и подход к разработке проекта распределенной системы автоматизации как единого проекта существенно повышают производительность труда разработчиков систем, значительно уменьшая долю рутинных ручных операций и снижая количество ошибок, неизбежных в больших проектах.

Динамические характеристики и надежность создаваемого в TRACE MODE 6 программного обеспечения АРМ и контроллеров позволяют применять разработанные системы автоматизации в таких отраслях промышленности как нефтехимия, металлургия, энергетика, машиностроение,

коммунальное хозяйство, пищевая промышленность, транспорт, а также при проведении научных исследований.

По условиям задачи дана технологическая схема, состоящая из двух одинаковых сосудов C1 и C2. Сосуды имеют следующие геометрические размеры: высота 4 метра, диаметр 1 метр. Температура в сосудах контролируется датчиками температуры. Позиции датчиков T1 и T2. Также на схеме имеются нагреватель, использующийся для нагрева поступающей жидкости Н1 .

На трубопроводах между сосудами C1 и C2 установлены три вентиля В1, В2 и В3. После каждого вентиля на трубопроводе смонтированы датчики расхода с позициями Q1, Q2, Q3. Для перекачки жидкости из сосуда C1 в сосуд C2, между сосудами, установлен насос.

Начальным состоянием системы считается, когда оба сосуда пусты, вентили закрыты, нагреватели и насос отключены, а температура воды равна 20 градусам Цельсия.

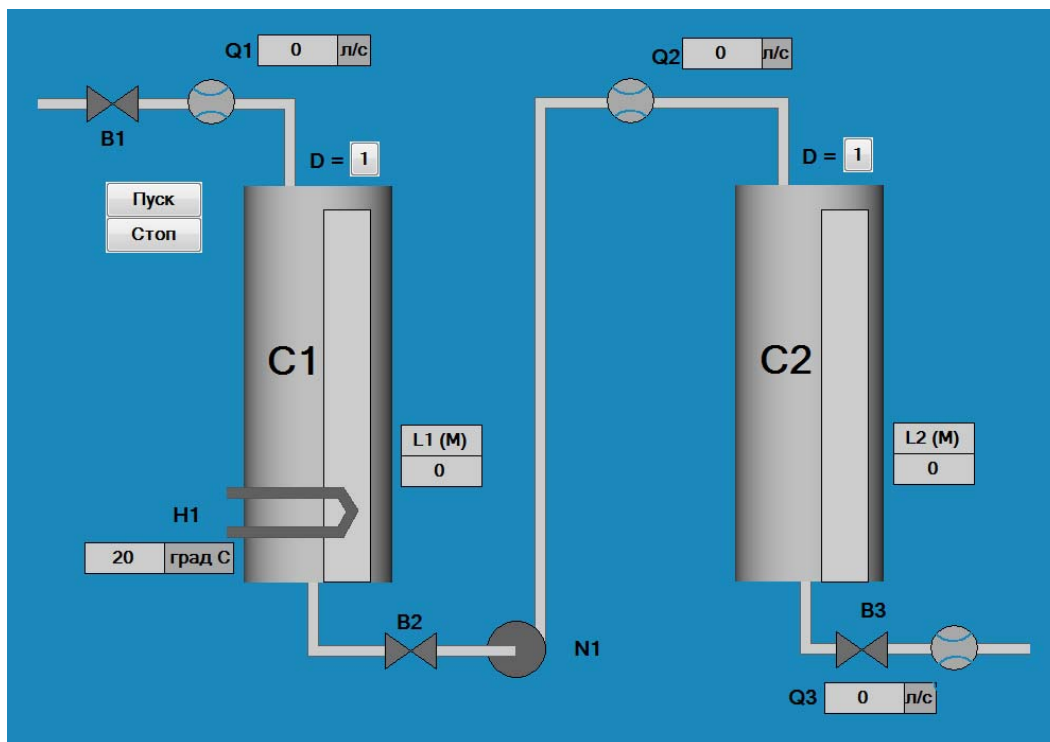


Рисунок 1 Схема расположения оборудования в проекте

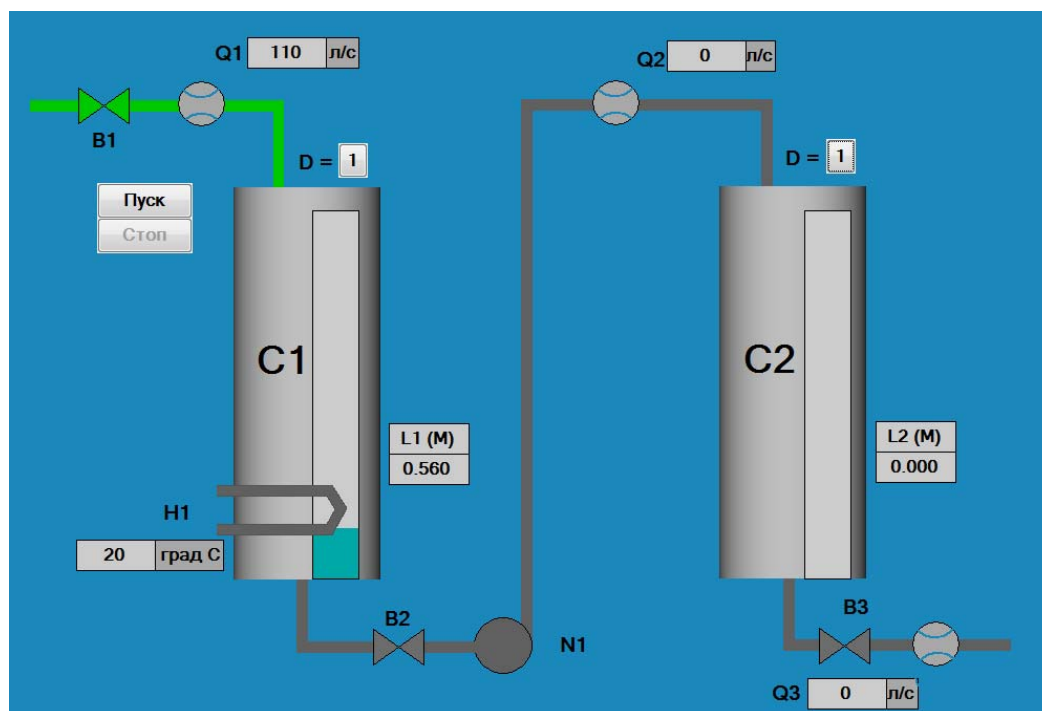


Рисунок 2 Заполнение сосуда C1.

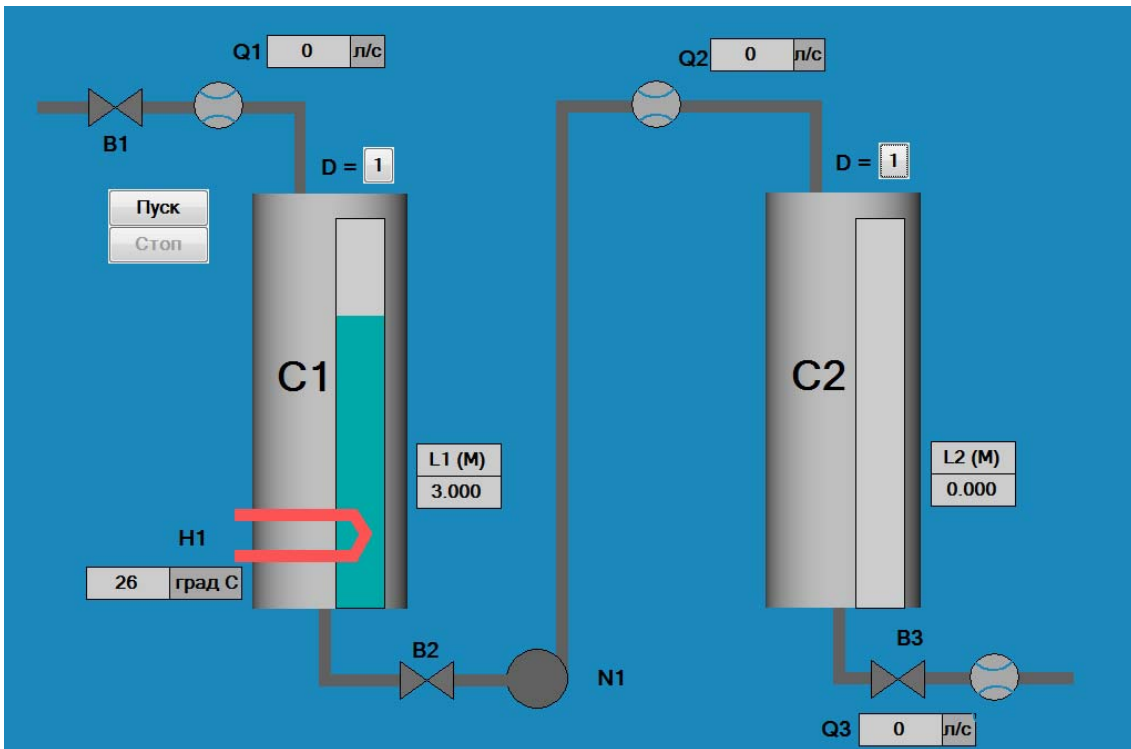


Рисунок 3 Включение нагревателя Н1

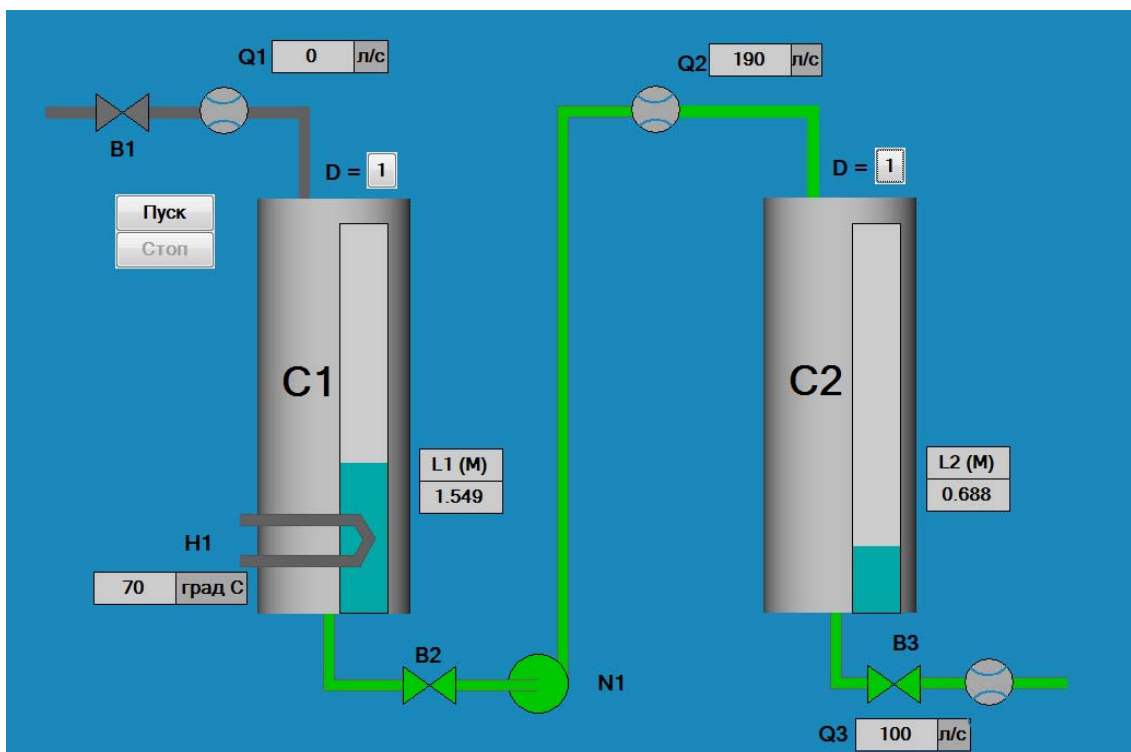


Рисунок 4 Открытие вентилей В 2 и В 3

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА УСТАНОВКАХ ПОДГОТОВКИ НЕФТИ

В большинстве случаев нефть извлекается из нефтяного пласта в виде газонефтяной смеси (эмульсии). Эта нефть должна быть отделена от газа, очищена от воды, механических примесей, солей, т. е. пройти стадию так называемой промысловой подготовки нефти, в результате которой согласно действующему стандарту качества, нефть не должна содержать более 3мг/л солей; 0,2 и 0,005% соответственно по массе воды и механических примесей. Наиболее значимым и влияющим на качество конечной продукции в процессе промысловой подготовки нефти на установках подготовки нефти (УПН) является процесс сепарации, поэтому моделирование данного процесса необходимо для задания, регулирования и контролирования качественных показателей нефти при дальнейшей промысловой подготовки.

При моделировании процесса сепарации уравнения для расчета составов паровой и жидкой фазы получают совместным решением уравнения материального баланса процесса однократного испарения [1] и равновесия фаз:

$$\sum_{i=1}^m x_i = \sum_{i=1}^m \frac{u_i}{1 + e(K_i - 1)} = 1. \quad (1)$$

Если ожидается малая доля отгона, расчет рекомендуется проводить по уравнению:

$$\sum_{i=1}^m y_i = \sum_{i=1}^m \frac{K_i u_i}{1 + e(K_i - 1)} = 1, \quad (2)$$

где u_i , x_i , y_i – мольные доли i -ого компонента в жидком сырье, в полученных жидкой и паровой фазах соответственно; e – мольная доля пара (доля отгона); m – число компонентов жидкой смеси; K_i – константа фазового равновесия.

После расчета доли отгона определяют составы равновесных фаз. Расчет констант фазового равновесия проводился по методике Шилова [2, 3], основанной на методе Гофмана-Крампа-Хеккота, который оптимально сочетает точность и простоту расчетных процедур. Предложенный метод адекватно описывает фазовое состояние среднестатистических пластовых нефтей и может применяться для проведения инженерных расчетов.

Известно, что при первичной подготовке нефти одним из основных этапов является процесс обезвоживания, включающий стадии каплеобразования и отстаивания. При разработке математического описания процесса каплеобразования были использованы методики [4–6], в которых предложено рассматривать процесс разрушения водонефтяных эмульсий, состоящим из двух этапов: массообмена и коалесценции. На первом этапе завершаются массообменные процессы и разрушение бронирующих оболочек, на втором – укрупнение капель до заданных размеров с последующим расслоением потоков.

Изучение процесса каплеобразования показало, что существует зависимость от физико-химических свойств, состава, расхода, обводненности и температуры, поступающего в каплеобразователь потока, наблюдаются значительные изменения диаметра формирующихся капель воды и расчетной длины места ввода реагента-деэмульгатора.

Так как в моделирующих системах (МС), в соответствии с технологией процессов, формируется структурная схема их взаимодействия, то это обуславливает взаимосвязь входных и выходных потоков различных модулей. Поэтому выходные характеристики расчета процесса каплеобразования, основным из которых является максимальный диаметр капель (3), служат исходными данными для расчета процесса отстаивания:

$$d_{max} = 43,3 \cdot \frac{\sigma^{1,5} + 0,7 \mu_B (u_0 \cdot 100)^{0,7} \sigma^{0,8}}{(u_0 \cdot 100)^{2,4} R_B^{0,1} (v_s \cdot 10000)^{0,1} \left(\frac{P_H}{1000}\right) \mu_H^{0,5}}, \quad (3)$$

где V – поверхностное натяжение, дин/см; P_w , P_H – динамическая вязкость воды и нефти, Пуаз; u_0 – линейная скорость потока, м/с; v_s – кинематическая вязкость эмульсии, м²/с; U_H – плотность нефти, кг/м³.

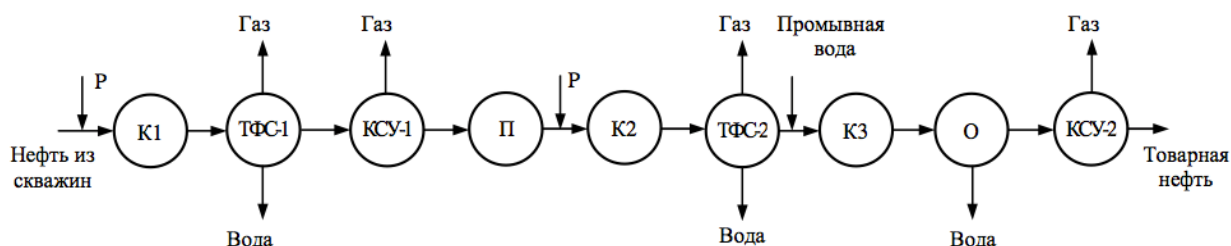
В рассматриваемой предполагаемой технологической схеме процессы отстаивания происходят в трехфазных сепараторах и отстойниках.

Математическое описание процесса отстаивания основывается на известных законах осаждения капель воды под действием сил тяжести, а также различного рода эмпирических и полуэмпирических уравнениях, описывающих физико-химические свойства материальных потоков, как функции технологических параметров процесса обезвоживания нефти. Относительную обводненность эмульсии после процесса отстаивания в области ламинарного режима осаждения можно определить из условия [7, 10, 11]:

$$\frac{\omega_{oi}}{\omega_{oi}} = \frac{18\omega_{oi}\mu_H(1-B)^2}{d_{max}^2(\rho_B - \rho_H)g \left[(1-B)^2 - \left(1 - \frac{B}{B_0}\right)^2 \right]} = (1-B)^{4.7}, \quad (4)$$

где ω_{oi} , ω_{oi} – скорости стеснённого и свободного осаждения капли размером d_i , м/с; B_0 , B – обводнённости нефти на входе и выходе из аппарата, мас. доли; ρ_H – плотность воды и нефти, кг/м³; μ_H – вязкость нефти, мПа·с; g – ускорение свободного падения, м²/с.

Разработанные математические модели представлены системой алгебраических уравнений (1, 2), при решении которых реализован алгоритм метода дихотомии. Этот метод применяется также при расчёте процесса отстаивания (4).



K1, K2, K3 – трубопроводы - каплеобразователи, ТФС-1, ТФС-2 – трехфазные сепараторы первой, второй ступени, О – отстойник, П – печь, КСУ-1, КСУ-2 – концевые сепарационные установки, Р – реагент - деэмульгатор

Рис. 1 – Стандартная расчетная схема УПН

В представленной схеме (рис. 1) процессы сепарации происходят при подготовке нефти в трехфазных сепараторах и концевых сепарационных установках. Математическая модель трехфазного сепаратора включает в себя соответственно модель процесса сепарации и модели процессов каплеобразования и отстаивания которые рассмотрены выше.

Усредненные результаты исследования на МС газовыделения при подготовке нефти, изучаемые в технологическом процессе сепарации на УПН, показывают, что в ТФС-2 при заданных технологических параметрах практически не происходит отделение газа, поэтому установка сепаратора после печи, по-видимому, не целесообразна.

Изучение результатов моделирования процессов каплеобразования и отстаивания показало, что для производительности установок в пределах 1,0 - 1,5 млн т/год рекомендуемый диаметр трубопровода должен составлять 0,265 - 0,317 м. По результатам расчетов на МС можно определять материальный баланс при различных технологических условиях, получать рекомендации и оперативные прогнозы по наиболее эффективным режимам работы установок промышленной подготовки нефти.

Таким образом, исследование модели процесса сепарации нефти позволяет определить материальные потоки нефти и газа, газовый фактор, влагосодержание, физико-химические параметры потоков, составы газовой и жидкой фаз и учесть влияние основных технологических параметров процесса: температуры, давления, обводненности, состава пластовой нефти, количества ступеней сепарации на ход процесса.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Технологические расчеты установок переработки нефти / М.А. Танатаров, М.Н. Ахметшина, Р.А. Фасхутдинов и др. – М.: Химия, 1987. 352 с.
- 2 Шилов, В.И. Расчет констант фазового равновесия компонентов природных нефтегазовых смесей / В.И. Шилов, А.А. Клочков, Г.М. Ярышев // Нефтяное хозяйство. – 1987. – № 1. С. 50–55.
- 3 Шилов, В.И. Прогнозирование фазового состояния природных нефтегазовых систем / В.И. Шилов, В.В. Крикунов // Нефтяное хозяйство. – 2002. – № 8. С. 102–103.
- 4 Тронов, В.П. Промысловая подготовка нефти. / В.П. Тронов – Казань: ФЭН, 2000. 415 с.
- 5 Медведев, В.Ф. Сбор и подготовка неустойчивых эмульсий на промыслах. / В. Ф. Медведев – М.: Недра, 1987. 144 с.

**Сабанаев Р.И.,
Сабанаев И.А.,**

*Нижнекамский химико-технологический институт
(филиал) ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»*

УЧЕБНАЯ КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ ЛАБОРАТОРНОГО СТЕНДА ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Современные тенденции развития высшей школы предполагают существенный рост объемов самостоятельной работы студентов. Как правило, разработка методического и организационного обеспечения для поддержки СРС, направленного на изучение теоретических вопросов предмета, а также на решение практических задач, не вызывает особых сложностей. Обычно затруднения возникают с организацией самостоятельного освоения задач лабораторного практикума, требующего работы с лабораторным оборудованием. Эту проблему пытаются решать на основе использования испытательных стендов в форме компьютерных моделей. Учащийся работает и получает результаты некоторого эксперимента не на реальном лабораторном оборудовании, а на его компьютерном аналоге. При этом опытные данные генерируются программой на основе решения математической модели.

Основным недостатком подобных лабораторных стендов является отсутствие у учащегося ощущения реальности изучаемого процесса. Чтобы в некоторой степени решить эту проблему можно создавать комплексные симуляторы, основанные на интегрировании лабораторного макета в компьютерную модель. Макет играет роль недорогого аналога лабораторного оборудования для изучения сложного технологического процесса, а результаты по прежнему генерируются математической моделью. Однако, такой вариант самостоятельной работы исключает возможность использования дистанционных технологий.

Другим способом решения этой проблемы можно считать применение классических компьютерных моделей для лабораторного эксперимента в дополнение к традиционному лабораторному практикуму. Например, лабораторная работа по материаловедению «Построение кривой охлаждения двух- (или трех-) компонентного сплава», которая требует высокотемпературной печи, измерительного оборудования и значительных затрат времени, выполняется аудиторно. Следующая лабораторная работа «Построение диаграммы состояния двух- (или трех-) компонентного сплава» может быть выполнена с помощью компьютерной модели и даже дистанционно. После предыдущей работы студент четко представляет технологию получения каждой кривой охлаждения и заостряет свое внимание на правильных действиях по определению характерных точек диаграммы сплава.

Подчеркнем еще раз, что второй вариант использования компьютерной модели при проведении лабораторных работ вполне может и даже должен быть ориентирован на самостоятельную работу. При этом важно обеспечить эту работу грамотным методическим материалом, средствами контроля уровня усвоения учебного материала и навыков практической деятельности. Возможность дистанционной работы с подобным стендом обеспечивается посредством Интернет-сайта вуза или кафедры. Отчет о выполнении лабораторной работы с полученными результатами и выводом студент сдает с помощью электронной почты.

Подобные компьютерные модели станут еще полезнее и понятнее студенту, если дополнить их модулем визуализации. Модуль использует принцип анимации фото- и 2D- (или 3D-) рисованных материалов отдельно или в комбинации. На этом же принципе можно создавать модули, разъясняющие принцип работы сложного лабораторного оборудования.

Все сказанное имеет непосредственное отношение к лабораторному практикуму по сопротивлению материалов. Значительная часть типовых лабораторных работ по этой дисциплине может быть отнесена к потенциально допускающим компьютерное моделирование и дистанционное выполнение. При этом важно соблюдать правильную последовательность лабораторных работ. Например, лабораторная работа по измерению перемещений поперечных сечений должна предшествовать работе по изучению статически неопределимых систем. Дело в том, что измерительное оборудование первой работы в полной мере используется при проведении второй

работы. Подробно изучив принцип работы стан­дов и измерительного инстру­мента во время первой работы, студент без труда справляется со второй работой. Таким образом, имеет смысл лабораторную работу по изучению статически неопределимых систем выполнить самостоятельно с использованием дистанционных технологий.

Компьютерная модель «Статически неопределимый брус» представляет собой программно-информационный комплекс, включающий несколько модулей. Разработка модели была выполнена в среде Borland Delphi. Стартовая форма компьютерной модели показана на рисунке.

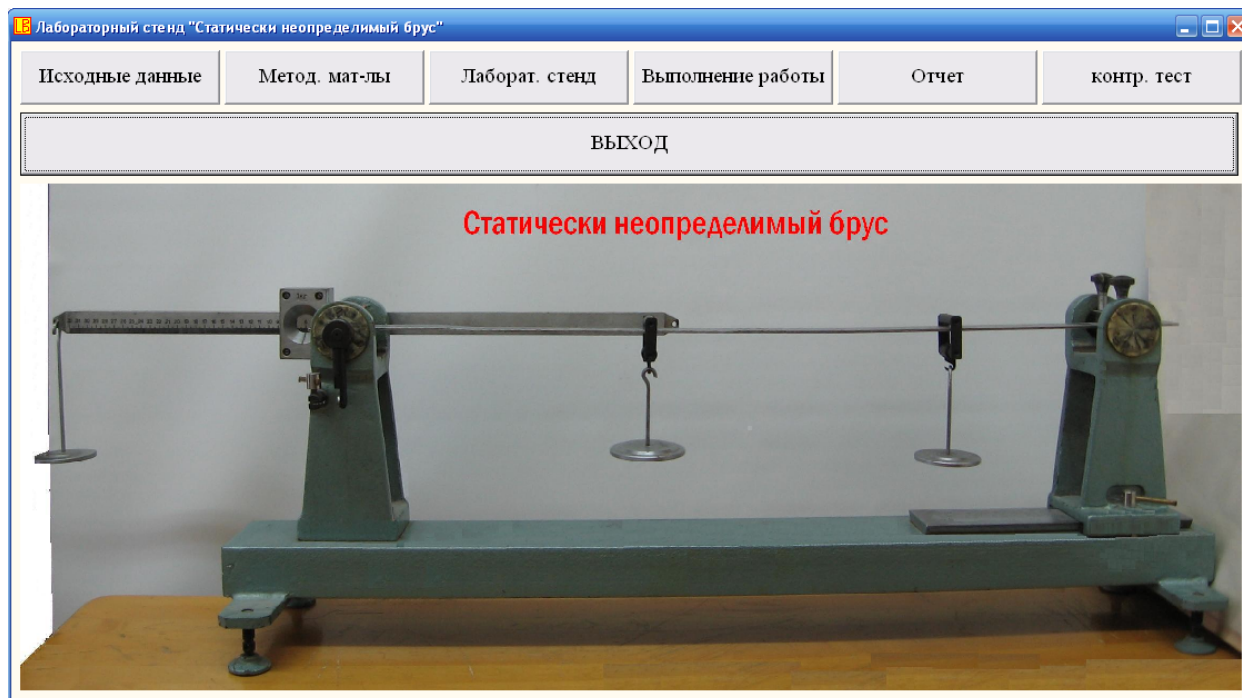


Рис. Фрагмент стартовой формы модели «Статически неопределимый брус»

Эта форма позволяет управлять выбором действий студента в ходе работы. Во-первых, учащийся выбирает исходные данные в соответствии со своим вариантом. Во-вторых, изучает методические материалы, прилагаемые к работе. На следующем этапе, студент изучает работу лабораторного стан­да. Если эти этапы успешно завершены, он переходит к выполнению измерений. Измерения проводятся на компьютерном стан­де, а результаты генерируются математической моделью и выводятся на измерительное оборудование. По завершению процесса активного эксперимента, студент переходит к обработке результатов. На предпоследнем этапе оформляется отчет по лабораторной работе. Отчет оформляется студентом с помощью текстового редактора. Учитывая, что большая часть этой работы носит рутинный характер, в компьютерной модели предусмотрена функция генерирования шаблона отчета с использованием технологии ActiveX. Учащемуся оставлена творческая часть работы, связанная с визуализацией результатов графическими средствами и формулированием выводов. Отчет о работе может быть распечатан на домашнем принтере для представления преподавателю или отправлен на почтовый его ящик. На последнем этапе студент отвечает на вопросы компьютерного теста, результаты которого передаются преподавателю и служат для формирования рейтинга.

Основу компьютерной модели составляют алгоритмы реализации типовых методов сопротивления материалов и в данной статье не рассматриваются. Ошибки измерений генерируются программно с помощью генератора случайных чисел, задающего нормальный закон распределения. Математические ожидания величин задаются в ходе работы математической модели, а дисперсии рассчитаны по результатам измерений на реальном оборудовании.

Наличие модуля визуализации отличает нашу компьютерную модель от большинства подобных моделей. Он представляет собой программный диспетчер, который управляет информационным обеспечением программного комплекса, представляющего собой совокупность видеороликов. Видеоролики были разработаны на основе фото- и 2D-рисованных материалов. Они используются как отдельно, так и совместно друг с другом. Для создания анимации было подготовлено несколько сотен файлов исходных, в основном, фотоматериалов. Видеоролики были разработаны с помощью полупрофессиональной программы обработки видеофайлов Pinnacle Studio.

Редактирование фотоматериалов выполнялось с помощью графического редактора Adobe PhotoShop. Для подготовки и редактирования звука видеороликов использовалась программа Adobe Audition.

Таким образом, в ходе реализации задач данной работы была разработана компьютерная модель лабораторного стенда «Статически неопределимый брус», предназначенная для самостоятельного выполнения. Чтобы обеспечить возможность дистанционной работы с данной моделью, планируется ее разместить на Интернет-сайте преподавателя сопротивления материалов кафедры МАХП.

*Сагитов Р.Ф.,
Антимонов С.В.,
Рекун К.О.,
Тимофеева Д.В.,*

ВПО «Оренбургский государственный университет»

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПО ДЛИНЕ ПРЕССУЮЩЕГО МЕХАНИЗМА ОДНОШНЕКОВОГО ПРЕСС-ЭКСТРУДЕРА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ДПКТ

Экструзионными методами получают как материалы и полуфабрикаты, так и полностью готовые изделия. Экструзионные продукты из пластических масс, наполненных полимеров и композиционных материалов расширяют свое присутствие практически во всех областях строительства, машиностроения, потребительских товаров - особенно там, где требуются большие объемы выпуска и интенсивные методы производства [1].

Термопластичные древесно-полимерные композиционные материалы (ДПКТ) представляют собой новую группу древесно-полимерных композитов, отличающихся от традиционных тем, что в них в качестве полимерной матрицы используются безопасные и распространенные термопластичные полимерные смолы - полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол и др. [2].

Следует отметить, что древесно-полимерные композиционные материалы - искусственные многокомпонентные материалы, состоящие из древесных структурных элементов, соединенных друг с другом полимерной матрицей, включающие, при необходимости, другие химические добавки и физические структурные элементы.

Целью проведенных нами ранее исследований по получению ДПКТ с использованием смеси из ПЭНД и сосновых опилок было: реализация возможности проведения менее энергоемкого процесса экструдирования для получения различных профилей на основе высоконаполненных пластмасс; отработка режимов экструзии; поиск более высокопроизводительных способов их производства.

Необходимо отметить, что многочисленные исследования процесса экструдирования реологически сложных сред показывают, что значительное влияние на основные параметры экструзии оказывает температура внутри канала рабочего органа пресс-экструдера [3].

Ранее проводимые многочисленные исследования получения ДПКТ показали, что влияние изменения температуры в разных зонах цилиндра на изменение температуры расплава будет весьма различным.

Изменение температуры в зонах, расположенных ближе к экструзионной головке, будет проявляться на температуре расплава в гораздо большей мере, чем изменение в начальных зонах экструдера [3].

Необходимо отметить, что отличительной особенностью и недостатком всех предыдущих исследований и предлагаемых моделей распределения температуры по длине прессующего механизма заключались в том, что модели температурного распределения подвергались верификации путем точечных измерений.

В целях подтверждения математической модели распределения температуры по длине прессующего механизма одношнекового экструдера был проведен ряд поисковых экспериментов с применением устройства (замер инфракрасного излучения) регистрирующего температуру с визуальным наблюдением её изменения (тепловизор).

Для проведения экспериментальных исследований процесса экструдирования наполненных пластмасс использовалась лабораторная установка на базе пресс-экструдера ПЭШ-30/4.

В эксперименте использовался однозаходный шнек с шириной лопасти 7 мм, шагом 40 мм, глубина канала при котором составляла 12,7 мм; и фильерой Ø12 мм и длиной 54 мм. Скорость вращения шнека 30-60 рад/мин⁻¹.

На основании проведенных ранее исследований в качестве исследуемого сырья была использована смесь ПЭНД и сосновых опилок в процентном соотношении 20:80 соответственно.

Температурному измерению подвергалась цилиндрическая поверхность пресс-экструдера с установленной фильерой с кольцевым сечением.

Основной областью исследований являлись зона пластификации и зона дозирования.

В результате исследований получены следующие изображения распределения температуры по каналу шнека, в матрице, фильере и на выходе продукта из пресс-экструдера.

Исследования показали, что температура в области загрузки находится в пределах 26-30⁰С и по мере продвижения продукта в цилиндрической поверхности к выходу из пресс-экструдера возрастает до 150 – 180⁰С.

Установлено, что первая зона в значительной степени определяет, насколько хорошо осуществляется подача материала в шнек, поэтому изменять ее температуру следует только для настройки подачи материала. Поэтому практически не имеет смысла регулировать температуру расплава изменением температуры в первых зонах экструдера.

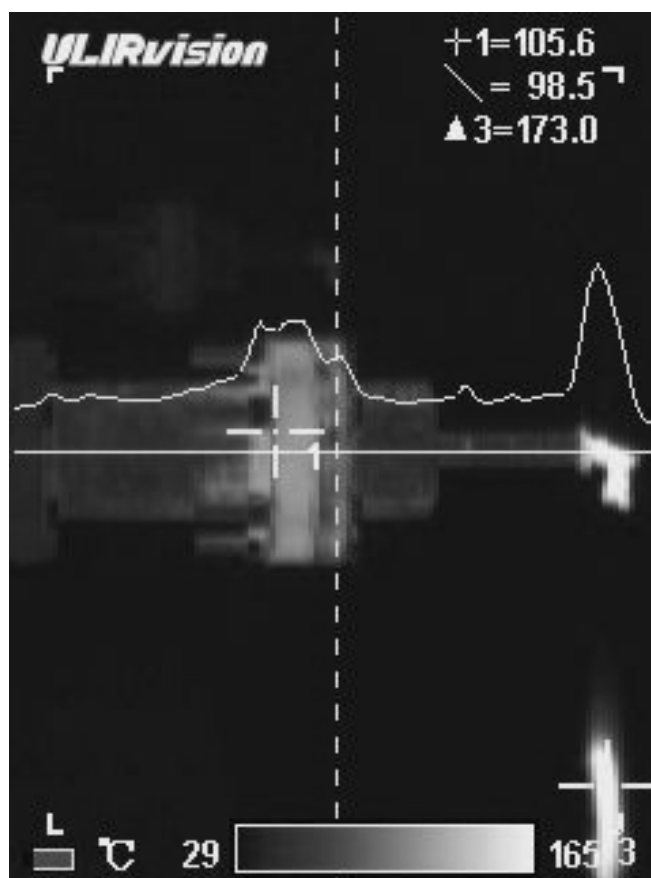


Рис.1. Распределение температуры по длине прессующего механизма одношнекового экструдера ПЭШ-30/4 при экструдировании смеси (20 % ПЭНД и 80 % сосновых опилок)

Кроме того полученные визуальные результаты показывают, что в типичном экструдере изменение температура продукта будет составлять примерно 20-40 % от изменения температуры в последней зоне цилиндра и матрице.

ЛИТЕРАТУРА

1. <http://c-a-m.narod.ru/wpc/abWPC.html> Что такое экструзия основные понятия и определения.
2. Технология и оборудование производства древесных плит и пластиков / В.А. Баженов [и др]. – М.: Лесная промышленность, 1980. – 240 с.
3. Шулепов И.А., Доронин Ю.Г. Древесные слоистые пластики. – М.: Лесная промышленность, 1987. – 220 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПСЕВДОЖИВОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ТРИТИОКАРБОНАТОВ

В последнее время огромный интерес уделяется псевдоживой радикальной полимеризации, протекающей в условиях обратимой передачи цепи (ОПЦ, или RAFT – reversible addition-fragmentation chain transfer) [1]. Несмотря на значительные успехи в этой области, для ОПЦ-полимеризации в присутствии тритиокарбонатов R'-S-C(=S)-S-R' из-за сложности механизма изучение кинетики проведено в предельно общем виде [1]. В связи с этим цель работы – создание теоретических основ на базе математического моделирования кинетики инициированной 2,2'-азобис(изобутиронитрилом) (АИБН) ОПЦ-полимеризации стирола в присутствии дибензилтритиокарбоната (ДБТК) для прогнозирования средних характеристик молекулярно-массового распределения (ММР) полимера.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Стирол перегоняли в вакууме. АИБН очищали перекристаллизацией из метанола. ДБТК получали по методике, приведенной в работе [1]. Образцы для полимеризации готовили растворением АИБН и ДБТК в мономере. Растворы заливали в ампулы длиной 100 мм и внутренним диаметром 3 мм, и после дегазации в режиме "замораживание-размораживание" ампулы отпаивали.

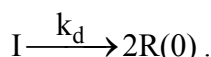
Кинетика изучалась при 60°C на калориметре ДАК-1-1. Кинетические параметры рассчитывали из калориметрических данных с использованием значения энтальпии полимеризации $\Delta H = -73.8$ кДж/моль [2].

ММР образцов полимеров определяли в тетрагидрофуране при 35°C на хроматографе GPCV 2000 "Waters". Разделение осуществлялось на 2 колонках 300×7.5 мм, заполненных стирогелем с размером пор 5 мкм. Скорость элюирования – 0.1 мл/мин. Хроматограммы обрабатывали в среде "Empower Pro" с использованием калибровки по полистирольным стандартам.

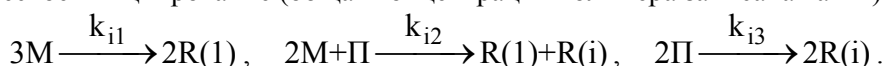
РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

В кинетическую схему включали все известные к настоящему времени стадии.

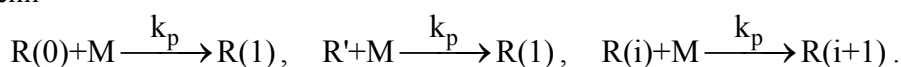
1. Вещественное инициирование



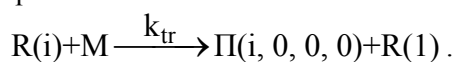
2. Термическое инициирование (общая концентрация полимера записана как П) [3].



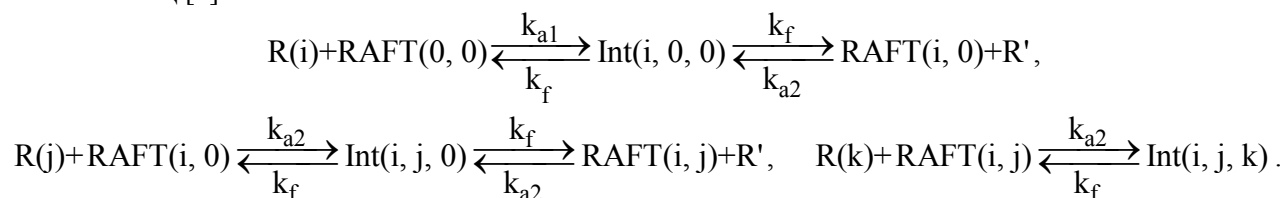
3. Рост цепи



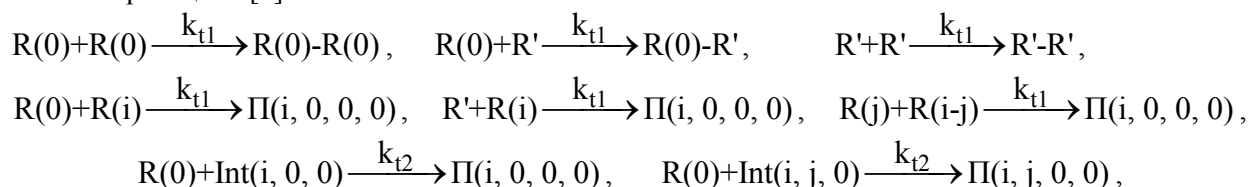
4. Передача цепи на мономер

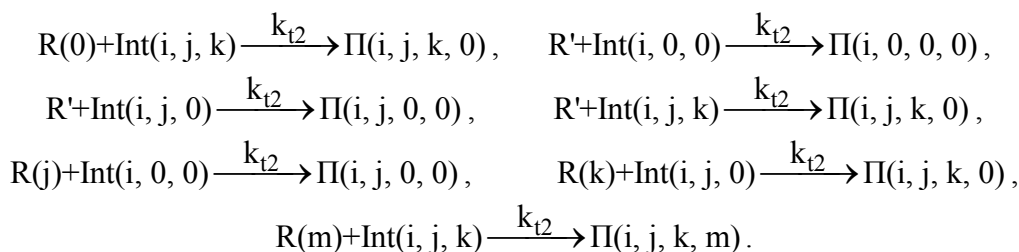


5. ОПЦ [1]



6. Обрыв цепи [1]





Обозначения: I, R(0), R', M, RAFT(i, j), Int(i, j, k), $\Pi(i, j, k, m)$ – инициатор, образующийся при распаде АИБН радикал, уходящая от ОПЦ-агента группа, мономер, ОПЦ-агент, интермедиат, полимерный продукт; i, j, k, m – число мономерных звеньев в цепи; k_d – константа скорости реакции вещественного иницирования (табл. 1); k_{i1} , k_{i2} , k_{i3} , – константы скорости реакций термического иницирования (табл. 1); k_p , k_{tr} , k_{a1} , k_{a2} , k_f , k_{t1} , k_{t2} – константы скорости реакций роста цепи, передачи цепи на мономер, присоединения радикалов к низкомолекулярному ОПЦ-агенту, присоединения радикалов к высокомолекулярному ОПЦ-агенту, фрагментации интермедиатов, квадратичного обрыва радикалов и перекрестного обрыва радикалов и интермедиатов соответственно (табл. 1).

Таблица 1

Константы модели

Константы	Ссылка
$f = 0.5$ – эффективность иницирования; $k_d = 1.58 \cdot 10^{15} e^{-15501/T}$, c^{-1} , T – температура, К.	[3]
$k_{i1} = 1.95 \cdot 10^{13} (k_{t1} / (k_p^2 M_0^3)) e^{-20293/T}$, $л^2 / (\text{моль}^2 \cdot c)$; $k_{i2} = 4.30 \cdot 10^{17} (k_{t1} / (k_p^2 M_0^3)) e^{-23878/T}$, $л^2 / (\text{моль}^2 \cdot c)$; $k_{i3} = 1.02 \cdot 10^8 (k_{t1} / (k_p^2 M_0^2)) e^{-14807/T}$, $л / (\text{моль} \cdot c)$.	[3]
$k_p = 4.27 \cdot 10^7 e^{-3910/T}$, $л / (\text{моль} \cdot c)$	[4]
$k_{tr} = 2.31 \cdot 10^6 e^{-6376/T}$, $л / (\text{моль} \cdot c)$	[3]
$k_{a1} = 1.5 C_{\Pi 1} k_p$, $л / (\text{моль} \cdot c)$; $k_{a2} = 3 C_{\Pi 2} k_p$, $л / (\text{моль} \cdot c)$; $k_f = k_{a2} / (3K)$, c^{-1} ; $K = 4.85 \cdot 10^{-27} e^{22123/T}$, $л / \text{моль}$	получено нами на основании теоретического и экспериментального изучения кинетики
$C_{\Pi 1} = 53$, $C_{\Pi 2} = 1000$	[1]
$k_{t2} \approx k_{t1} \approx 1.255 \cdot 10^9 e^{-844/T} e^{-2(A_1 C_M + A_2 C_M^2 + A_3 C_M^3)}$, $л / (\text{моль} \cdot c)$; $A_1 = 2.57 - 5.05 \cdot 10^{-3} T$; $A_2 = 9.56 - 1.76 \cdot 10^{-2} T$; $A_3 = -3.03 + 7.85 \cdot 10^{-3} T$; C_M – конверсия мономера.	[5]

Описывающая кинетическую схему система дифференциальных уравнений:

$$d[I] / dt = -k_d[I];$$

$$d[R(0)] / dt = 2f k_d[I] - [R(0)](k_p[M] + k_{t1}(2[R(0)] + [R'] + [R]) + k_{t2}(\sum_{i=1}^{\infty} [Int(i, 0, 0)] +$$

$$+ \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [Int(i, j, 0)] + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} [Int(i, j, k)]));$$

$$d[M] / dt = -(k_p([R(0)] + [R'] + [R]) + k_{tr}[R])[M] - 3k_{i1}[M]^3 - 2k_{i2}[M]^2([M]_0 - [M]);$$

$$\begin{aligned}
d[R']/dt &= -k_p[R'][M] + 2k_f \sum_{i=1}^{\infty} [Int(i, 0, 0)] - k_{a2}[R'] \sum_{i=1}^{\infty} [RAFT(i, 0)] + k_f \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [Int(i, j, 0)] - \\
&- k_{a2}[R'] \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [RAFT(i, j)] - [R'](k_{t1}([R(0)] + 2[R'] + [R]) + k_{t2}(\sum_{i=1}^{\infty} [Int(i, 0, 0)] + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [Int(i, j, 0)] + \\
&+ \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} [Int(i, j, k)])); \\
d[RAFT(0,0)] / dt &= -k_{a1}[RAFT(0,0)][R] + k_f \sum_{i=1}^{\infty} [Int(i, 0, 0)]; \\
d[R(1)]/dt &= 2k_{i1}[M]^3 + 2k_{i2}[M]^2([M]_0 - [M]) + 2k_{i3}([M]_0 - [M])^3 + k_p[M]([R(0)] + [R'] - [R(1)]) + \\
&+ k_{tr}[R(i)][M] - k_{a1}[R(1)][RAFT(0,0)] + k_f[Int(1, 0, 0)] - k_{a2}[R(1)] \sum_{i=1}^{\infty} [RAFT(i, 0)] + \\
&+ 2k_f[Int(1, 1, 0)] - k_{a2}[R(1)] \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [RAFT(i, j)] + 3k_f[Int(1, 1, 1)] - [R(1)](k_{t1}([R(0)] + [R'] + [R]) + \\
&+ k_{t2}(\sum_{i=1}^{\infty} [Int(i, 0, 0)] + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [Int(i, j, 0)] + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} [Int(i, j, k)])), i = 2, \dots; \\
d[R(i)]/dt &= k_p[M]([R(i-1)] - [R(i)]) - k_{tr}[R(i)][M] - k_{a1}[R(i)][RAFT(0,0)] + k_f[Int(i, 0, 0)] - \\
&- k_{a2}[R(i)] \sum_{i=1}^{\infty} [RAFT(i, 0)] + 2k_f[Int(i, j, 0)] - k_{a2}[R(i)] \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [RAFT(i, j)] + 3k_f[Int(i, j, k)] - \\
&- [R(i)](k_{t1}([R(0)] + [R'] + [R]) + k_{t2}(\sum_{i=1}^{\infty} [Int(i, 0, 0)] + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [Int(i, j, 0)] + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} [Int(i, j, k)])), i = 2, \dots; \\
d[Int(i, 0, 0)]/dt &= k_{a1}[RAFT(0,0)][R(i)] - 3k_f[Int(i, 0, 0)] + k_{a2}[R'] [RAFT(i, 0)] - \\
&- k_{t2}[Int(i, 0, 0)]([R(0)] + [R'] + [R]); \\
d[RAFT(i, 0)]/dt &= 2k_f[Int(i, 0, 0)] - k_{a2}[R'] [RAFT(i, 0)] - k_{a2}[RAFT(i, 0)][R] + 2k_f[Int(i, j, 0)]; \\
d[\Pi(i, 0, 0, 0)] / dt &= [R(i)](k_{t1}([R(0)] + [R'] + k_{tr}[M]) + (k_{t1} / 2) \sum_{j=1}^{i-1} [R(j)][R(i-j)] + \\
&+ k_{t2}[Int(i, 0, 0)]([R(0)] + [R'])); \\
d[\Pi(i, j, 0, 0)]/dt &= k_{t2}([Int(i, j, 0)]([R(0)] + [R'] + \sum_{i+j=2}^{\infty} [R(j)][Int(i, 0, 0)]).
\end{aligned}$$

Здесь $[R] = \sum_{i=1}^{\infty} [R(i)]$ – суммарная концентрация макрорадикалов. Уравнения для $[Int(i, j, 0)]$, $[Int(i, j, k)]$, $[RAFT(i, j)]$, $[\Pi(i, j, k, 0)]$ и $[\Pi(i, j, k, m)]$ не приведены, поскольку они записываются по аналогии с уравнениями для $[Int(i, 0, 0)]$, $[RAFT(i, 0)]$ и $[\Pi(i, j, 0, 0)]$. Переход от этой системы уравнений к системе уравнений относительно неизвестных моментов ММР осуществлялся с использованием метода производящих функций. Некоторые результаты расчетов средних характеристик ММР полистирола по модели представлены на рис. 1.

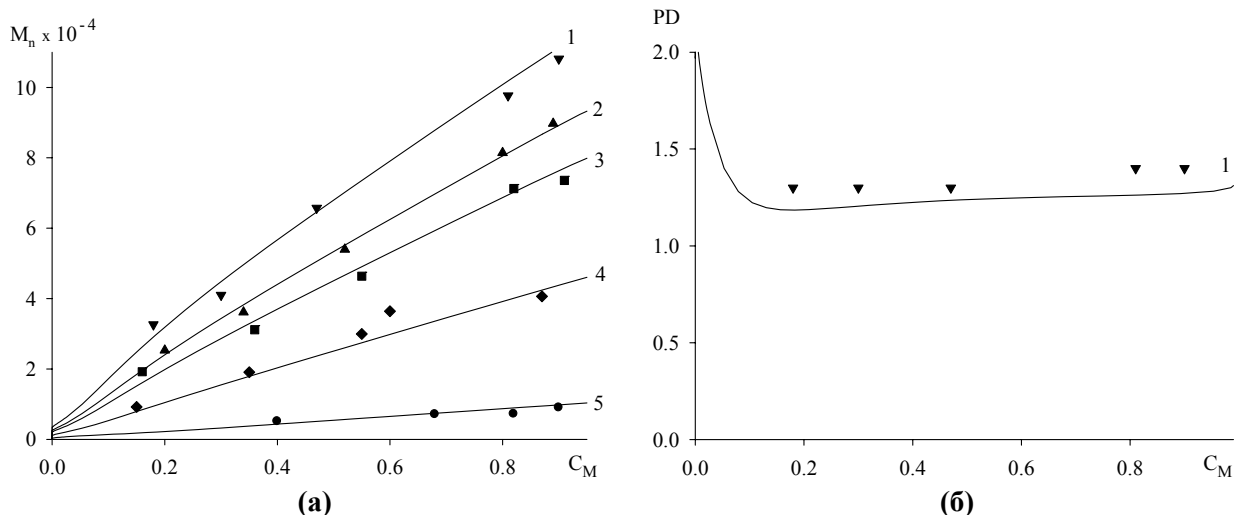


Рис. 1. Зависимость среднечисловой молекулярной массы (а) и коэффициента полидисперсности (б) от конверсии мономера C_M для иницируемой АИБН ($[I]_0=0.01$ моль/л) ОПЦ-полимеризации стирола в массе при 60°C в присутствии ДБТК (линии – расчет по модели; точки – эксперимент): $[\text{RAFT}(0,0)]_0=0.005$ моль/л (1), 0.007 моль/л (2), 0.0087 моль/л (3), 0.0174 моль/л (4), 0.087 моль/л (5)

Таким образом, с помощью созданной модели можно прогнозировать средние характеристики ММР полистирола, получаемого методом ОПЦ-полимеризации в массе в изотермических условиях при варьировании начальных условий полимеризации. В связи с этим модель может быть использована в разработке технологических приложений метода ОПЦ-полимеризации стирола в присутствии тритиокарбонатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chernikova, E.V. Controlled radical polymerization of styrene and n-butyl acrylate mediated by trithiocarbonates / E.V. Chernikova, P.S. Terpugova, E.S. Garina, V.B. Golubev // *Polymer Science*. – 2007. – V. 49(A), № 2. – P. 108-119.
2. *Polymer Handbook* / Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke. – New York: John Wiley & Sons, Inc., 1999. – 2366 p.
3. [Kuzub, L.I.](#) The kinetics of nonisothermal polymerization of styrene / L.I. [Kuzub](#), N.I. [Peregudov](#), V.I. [Irzhak](#) // *Polymer Science*. – 2005. – V. 47(A), № 10. – P. 1063-1071.
4. Li, D. Penultimate propagation kinetics of butyl methacrylate, butyl acrylate and styrene terpolymerization / D. Li, R.A. Hutchinson // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2007. – V. 28, № 11. – P. 1213-1218.
5. Hui, A.W. Thermal polymerization of styrene at high conversions and temperatures. An experimental study / A.W. Hui, A.E. Hamielec // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1972. – V. 16. – P. 749-769.

**Улитин Н.В.,
Насыров И.И.,
Набиев Р.Р.,
Терещенко К.А.,**

*ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»*

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТИЛАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ТРИТИОКАРБОНАТОВ: МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА В МАССЕ

Псевдоживой радикальной полимеризации, протекающей в условиях обратимой передачи цепи (ОПЦ, или RAFT – reversible addition-fragmentation chain transfer), в настоящее время уделяется значительное внимание исследователей [1]. Однако, несмотря на достижения в этой области, для ОПЦ-полимеризации в присутствии тритиокарбонатов $\text{R}'\text{-S-C(=S)-S-R}'$ изучение кинетики проведено лишь в общем виде [1]. Сложность механизма здесь обусловлена не только протеканием ОПЦ-реакций, но и наличием реакций перекрестного обрыва радикалов и интермедиатов и квадратичного обрыва интермедиатов. Поэтому данная работа направлена на математическое

моделирование кинетики инициированной 2,2'-азобис(изобутиронитрилом) (АИБН) ОПЦ-полимеризации бутилакрилата в присутствии дибензилтретиокарбоната (ДБТК,) для которой реализуются обе реакции обрыва интермедиатов.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Бутилакрилат перегоняли в вакууме. АИБН очищали перекристаллизацией из метанола. ДБТК получали по методике, приведенной в работе [1]. ОПЦ-полимеризация осуществлялась в массе при 60°C в ампулах длиной 100 мм и внутренним диаметром 2 мм. Для увеличения индукционного периода ОПЦ-полимеризации в качестве ингибитора применялся стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО), используемые концентрации которого (~10⁻⁴ моль/л) после индукционного периода не оказывают влияния на кинетику процесса. ТЕМПО очищали переосаждением из декана с последующей возгонкой под вакуумом. Полимеризационные смеси после помещения в ампулы дегазировали в режиме "замораживание-размораживание", затем ампулы отпаивали.

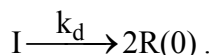
Кинетику полимеризации исследовали на калориметре ДАК-1-1. Кинетические параметры рассчитывали с использованием значения энтальпии полимеризации $\Delta H = -92.5$ кДж/моль [2].

ММР образцов полимеров определяли в тетрагидрофуране при 35°C на хроматографе GPCV 2000 "Waters". Разделение осуществлялось на 2 колонках 300×7.5 мм, заполненных стирогелем с размером пор 5 мкм. Скорость элюирования – 0.1 мл/мин. Хроматограммы обрабатывали в среде "Empower Pro" (калибровка по полистирольным стандартам).

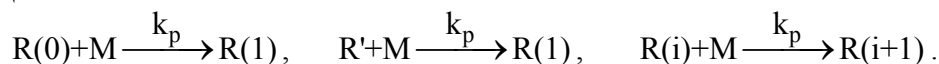
РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Кинетическая схема включает в себя следующие стадии.

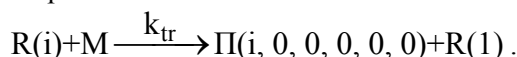
1. Вещественное инициирование



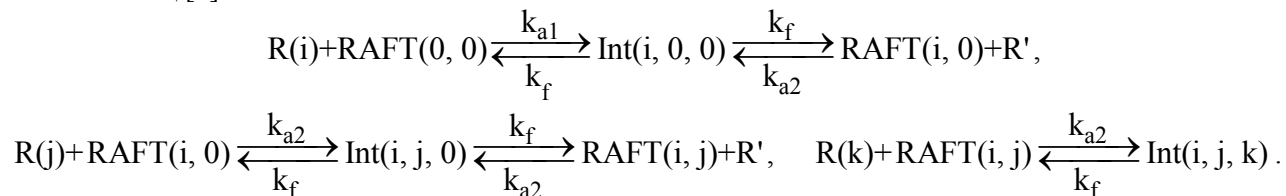
2. Рост цепи



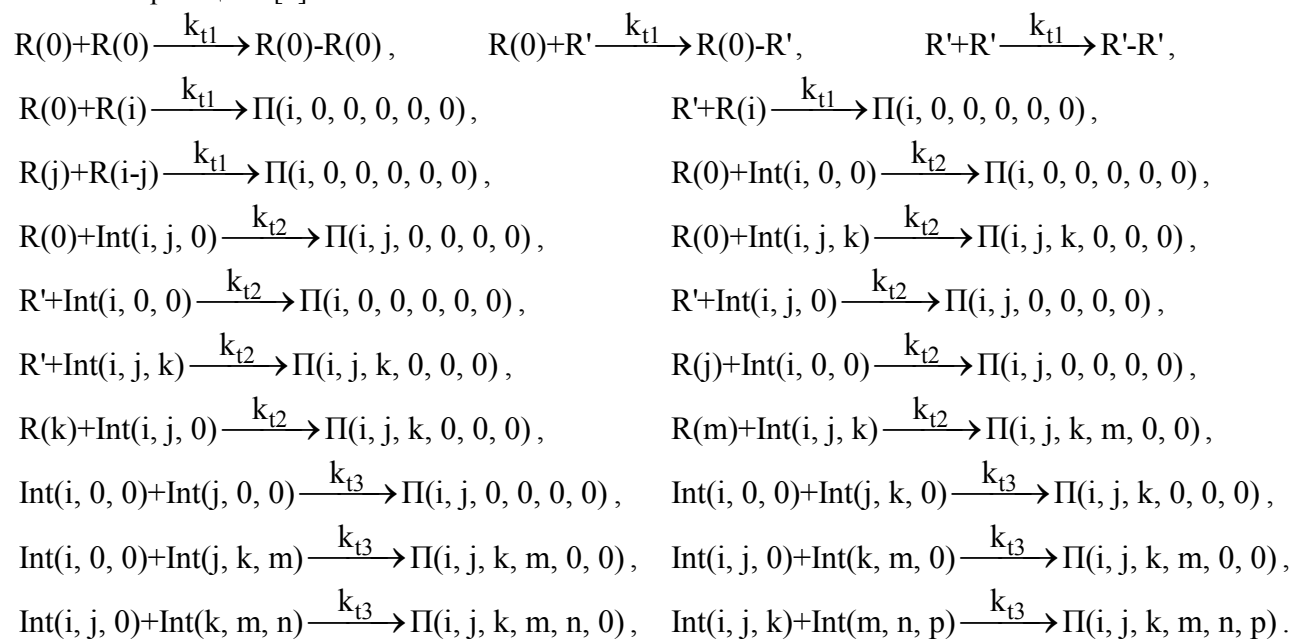
3. Передача цепи на мономер



4. ОПЦ [1]



5. Обрыв цепи [1]



Здесь: I, R(0), R', M, RAFT(i, j), Int(i, j, k), $\Pi(i, j, k, m, n, p)$ – инициатор, образующийся при распаде АИБН радикал, уходящая от ОПЦ-агента группа, мономер, ОПЦ-агент, интермедиат,

полимерный продукт; i, j, k, m, n, p – число мономерных звеньев в цепи; k_d – константа скорости реакции вещественного инициирования (табл. 1); $k_p, k_{tr}, k_{a1}, k_{a2}, k_f, k_{t1}, k_{t2}, k_{t3}$ – константы скорости реакций роста цепи, передачи цепи на мономер, присоединения радикалов к низкомолекулярному ОПЦ-агенту, присоединения радикалов к высокомолекулярному ОПЦ-агенту, фрагментации интермедиатов, квадратичного обрыва радикалов, перекрестного обрыва радикалов и интермедиатов и квадратичного обрыва интермедиатов соответственно (табл. 1).

Таблица 1

Константы модели

Константы	Ссылка
$f = 0.5$ – эффективность инициирования; $k_d = 1.58 \cdot 10^{15} e^{-15501/T}$, c^{-1} , T – температура, К.	[3]
$k_p = 1.8 \cdot 10^7 e^{-2074/T}$, л/(моль · с)	[4]
$k_{tr} = 2.88 \cdot 10^5 e^{-3922/T}$, л/(моль · с)	[4]
$k_{a1} = 1.5 C_{П1} k_p$, л/(моль · с); $k_{a2} = 3 C_{П2} k_p$, л/(моль · с); $k_f = k_{a2} / (3K)$, c^{-1} ; $K = 1.1 \cdot 10^{-2} e^{3337/T}$, л/моль	получено нами на основании теоретического и экспериментального изучения кинетики
$C_{П1} = 220$, $C_{П2} = 220$	[1]
$k_{t2} \approx k_{t1} \approx 5.14 \cdot 10^8 e^{-480/T}$, л/(моль · с)	[4]
$k_{t3} = 109 e^{901/T} (k_{t1} / K^2)$, л/(моль · с)	получено нами на основании теоретического и экспериментального изучения кинетики

Описывающая кинетическую схему система дифференциальных уравнений:

$$d[I] / dt = -k_d[I];$$

$$d[R(0)] / dt = 2f k_d[I] - [R(0)](k_p[M] + k_{t1}(2[R(0)] + [R'] + [R]) + k_{t2}(\sum_{i=1}^{\infty} [Int(i, 0, 0)] +$$

$$+ \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [Int(i, j, 0)] + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} [Int(i, j, k)]);$$

$$d[M] / dt = -(k_p([R(0)] + [R'] + [R]) + k_{tr}[R])[M];$$

$$d[R'] / dt = -k_p[R'][M] + 2k_f \sum_{i=1}^{\infty} [Int(i, 0, 0)] - k_{a2}[R'] \sum_{i=1}^{\infty} [RAFT(i, 0)] + k_f \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [Int(i, j, 0)] -$$

$$-k_{a2}[R'] \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [RAFT(i, j)] - [R'](k_{t1}([R(0)] + 2[R'] + [R]) + k_{t2}(\sum_{i=1}^{\infty} [Int(i, 0, 0)] + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [Int(i, j, 0)] +$$

$$+ \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} [Int(i, j, k)]);$$

$$d[RAFT(0,0)] / dt = -k_{a1}[RAFT(0,0)][R] + k_f \sum_{i=1}^{\infty} [Int(i, 0, 0)];$$

$$d[R(1)] / dt = k_p[M]([R(0)] + [R'] - [R(1)]) + k_{tr}[R(i)][M] - k_{a1}[R(1)][RAFT(0,0)] + k_f[Int(1, 0, 0)] -$$

$$-k_{a2}[R(1)] \sum_{i=1}^{\infty} [RAFT(i, 0)] + 2k_f[Int(1, 1, 0)] - k_{a2}[R(1)] \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{i=1}^{\infty} [RAFT(i, j)] + 3k_f[Int(1, 1, 1)] -$$

$$\begin{aligned}
& -[R(1)](k_{t1}([R(0)]+[R']+[R])+k_{t2}(\sum_{i=1}^{\infty} [Int(i, 0, 0)]+\sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [Int(i, j, 0)]+\sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} [Int(i, j, k)])), \quad i = 2, \dots; \\
d[R(i)]/dt &= k_p[M]([R(i-1)]-[R(i)])-k_{tr}[R(i)][M]-k_{a1}[R(i)][RAFT(0,0)]+k_f[Int(i, 0, 0)]- \\
& -k_{a2}[R(i)]\sum_{i=1}^{\infty} [RAFT(i, 0)]+2k_f[Int(i, j, 0)]-k_{a2}[R(i)]\sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [RAFT(i, j)]+3k_f[Int(i, j, k)]- \\
& -[R(i)](k_{t1}([R(0)]+[R']+[R])+k_{t2}(\sum_{i=1}^{\infty} [Int(i, 0, 0)]+\sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [Int(i, j, 0)]+\sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} [Int(i, j, k)])), \quad i = 2, \dots; \\
d[Int(i, 0, 0)]/dt &= k_{a1}[RAFT(0,0)][R(i)]-3k_f[Int(i, 0, 0)]+k_{a2}[R'] [RAFT(i, 0)]- \\
& -[Int(i, 0, 0)](k_{t2}([R(0)]+[R']+[R])+k_{t3}(\sum_{i=1}^{\infty} [Int(i, 0, 0)]+\sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [Int(i, j, 0)]+\sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} [Int(i, j, k)])); \\
d[RAFT(i, 0)]/dt &= 2k_f[Int(i, 0, 0)]-k_{a2}[R'] [RAFT(i, 0)]-k_{a2}[RAFT(i, 0)][R]+2k_f[Int(i, j, 0)]; \\
d[\Pi(i, 0, 0, 0, 0, 0)] / dt &= [R(i)](k_{t1}([R(0)]+[R']+[R])+k_{tr}[M])+(k_{t1} / 2) \sum_{j=1}^{i-1} [R(j)][R(i-j)] + \\
& +k_{t2}[Int(i, 0, 0)]([R(0)]+[R'])); \\
d[\Pi(i, j, 0, 0, 0, 0)]/dt &= k_{t2}([Int(i, j, 0)]([R(0)]+[R']+[R])+\sum_{i+j=2}^{\infty} [R(j)][Int(i, 0, 0)])+ \\
& +(k_{t3}/2) \sum_{i+j=2}^{\infty} [Int(i, 0, 0)][Int(j, 0, 0)].
\end{aligned}$$

Здесь: $[R]=\sum_{i=1}^{\infty} [R(i)]$ – суммарная концентрация макрорадикалов. В этой системе не приведены уравнения для $[Int(i, j, 0)]$, $[Int(i, j, k)]$, $[RAFT(i, j)]$, $[\Pi(i, j, k, 0, 0, 0)]$, $[\Pi(i, j, k, m, 0, 0)]$, $[\Pi(i, j, k, m, n, 0)]$ и $[\Pi(i, j, k, m, n, p)]$, поскольку они записываются по аналогии с уравнениями для $[Int(i, 0, 0)]$, $[RAFT(i, 0)]$ и $[\Pi(i, j, 0, 0, 0, 0)]$. Для перехода от данной модели к модели в моментах ММР использовался метод производящих функций. На рис. 1 показано сопоставление результатов расчетных и экспериментальных значений средних характеристик ММР полибутилакрилата.

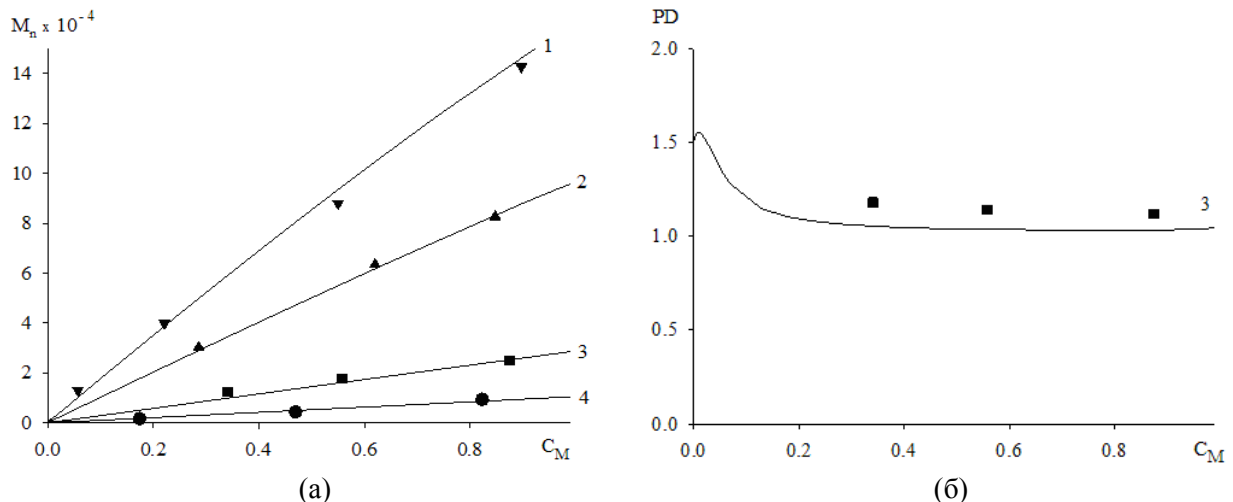


Рис. 1. Зависимость среднечисловой молекулярной массы (а) и коэффициента полидисперсности (б) от конверсии мономера C_M для иницируемой АИБН ($[\Pi]_0=0.01$ моль/л) ОПЦ-полимеризации бутилакрилата в массе при 60°C в присутствии ДБТК (линии – расчет по модели; точки – эксперимент): $[RAFT(0,0)]_0=0.005$ моль/л (1), 0.0086 моль/л (2), 0.0307 моль/л (3), 0.085 моль/л (4)

Таким образом, с помощью разработанной математической модели можно прогнозировать средние характеристики ММР полибутилакрилата, получаемого методом ОПЦ-полимеризации в массе в изотермических условиях при варьировании начальных условий полимеризации. Благодаря этому, разработанная модель может найти применение при разработке технологических приложений метода ОПЦ-полимеризации бутилакрилата в присутствии тритиокарбонатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chernikova, E.V. Controlled radical polymerization of styrene and n-butyl acrylate mediated by trithiocarbonates / E.V. Chernikova, P.S. Terpugova, E.S. Garina, V.B. Golubev // Polymer Science. – 2007. – V. 49(A), № 2. – P. 108-119.
2. Polymer Handbook / Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke. – 4th edition. – New York: John Wiley & Sons, Inc., 1999. – 2366 p.
3. [Kuzub, L.I.](#) The kinetics of nonisothermal polymerization of styrene / L.I. [Kuzub](#), N.I. [Peregudov](#), V.I. [Irzhak](#) // Polymer Science. – 2005. – V. 47(A), № 10. – P. 1063-1071.
4. Wang, W. High temperature semibatch free radical copolymerization of styrene and butyl acrylate / W. Wang, R.A. Hutchinson // Macromol. Symp. – 2010. – V. 289, №1. – P. 33-42.

**Францина Е.В.,
Ивашкина Е.Н.,
Иванчина Э.Д.,
Киселева С.В.,**

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ВЫСШИХ АЛКАНОВ C₉-C₁₄

В настоящее время для повышения эффективности любого нефтехимического процесса и поиска оптимальных технологических условий его проведения (температура, давление, расход сырья и т. д.) все шире используются методы математического моделирования и разработанные на их основе компьютерные моделирующие системы [1, 2]. Успех применения таких систем зависит от адекватности положенной в их основу модели процесса, которая определяется глубиной знаний о механизме протекающих реакций, условиями термодинамического равновесия и количественными кинетическими закономерностями. В связи с этим разработка математической модели, согласно алгоритму, предложенному Слинько М.Г.[3], состоит из следующих этапов: исследование термодинамической вероятности протекания различных реакций в реакторе и составление схемы превращений, количественная оценка кинетических параметров, оценка гидродинамического режима и макрокинетических осложнений. В итоге математическая модель представляет собой систему дифференциальных уравнений материального и теплового баланса в частных производных, решением которой находится состав продуктовой смеси при известном составе сырья и технологических условиях. Важным требованием к таким моделям является их адекватность реальному процессу и чувствительность к изменению параметров. В случае сложных многокомпонентных нефтехимических процессов адекватность модели зачастую определяется выбранным уровнем детализации схемы превращений.

Целью данной работы стала разработка математической модели процесса дегидрирования высших алканов C₉-C₁₄ и ее программная реализация.

Для оценки термодинамической вероятности протекающих реакций был использован метод квантово-химического моделирования. При этом были рассчитаны энергии Гиббса реакций при усредненных термодинамических условиях процесса ($t=480^{\circ}\text{C}$ и $p=0,2$ МПа). Результаты расчетов показали, что реакции ароматизации являются наиболее термодинамически вероятными ($\Delta G_r \approx -330$ кДж/моль). Протекание реакций изомеризации алканов, образование диенов с куммулированными двойными связями ($\Delta G_r \approx -5$ кДж/моль) маловероятно. Наличие изомерных алкенов в продукте обусловлено протеканием процессов дегидрирования изоалканов, присутствующих в сырье. Все остальные термодинамически вероятные реакции имеют примерно одинаковое значение изобарно-изотермического потенциала ($\Delta G_r \approx -70$ кДж/моль). К основным побочным реакциям относится крекинг ($\Delta G_r \approx -140$ кДж/моль) и коксообразование ($\Delta G_r \approx -510$ кДж/моль). На основании проведенного исследования была выбрана формализованная схема превращений углеводородов в процессе дегидрирования высших алканов C₉-C₁₄ (рис. 1).

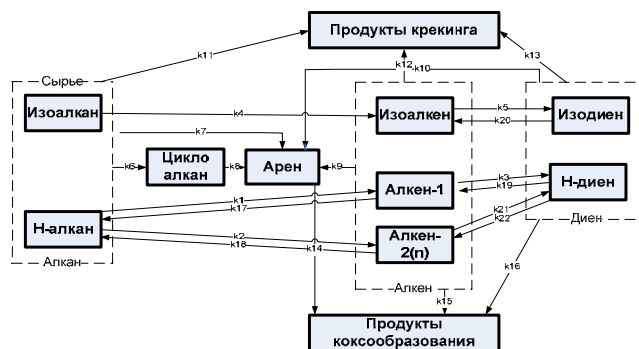


Рис. 1. Формализованная схема превращений углеводородов в процессе дегидрирования высших алканов C₉-C₁₄, где k₁-k₂₂ – константы скоростей соответствующих реакций

Для составленной формализованной схемы превращений углеводородов была составлена кинетическая модель и определены ее параметры. При этом были сделаны допущения о первом порядке всех протекающих реакций и об изменении скоростей реакций по закону действующих масс. При моделировании реактора был выбран гидродинамический режим идеального вытеснения, поскольку длина реактора существенно превышает диаметр. Общий вид модели:

$$\begin{cases} G \frac{\partial C_i}{\partial z} + G \frac{\partial C_i}{\partial V} = a_j \sum_{j=1}^n r_j \\ G \frac{\partial T}{\partial z} + G \frac{\partial T}{\partial V} = a_j \frac{\sum_{j=1}^n (\Delta H_j r_j)}{C_p \cdot \rho} \end{cases}$$

где C_i – концентрация i-го углеводорода, моль/м³; V – объем катализатора, м³; a – коэффициент дезактивации, рассчитанный по уравнению a_j=A_jexp(α_jC_k), a = 0...1; r_j – скорость j-й реакции, моль/м³·ч; G – часовой расход сырья, м³/ч; z – «приведенное время» или суммарный объем переработанного сырья, м³, z = Gt; t – время, ч; M – количество компонентов; N – количество реакций; T – температура процесса, К; ΔH_j – тепловой эффект реакции, Дж/моль; C_p – теплоемкость смеси, Дж/(кг·К); ρ – плотность смеси, кг/м³.

Проверка модели на адекватность показала, что она может быть использована для выполнения оптимизационных расчетов, поскольку ее погрешность не превышает 4 % (табл. 1), что сопоставимо с погрешностью метода хроматографического анализа, традиционно используемого для определения концентраций компонентов в продуктовой смеси.

Таблица 1

Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений концентраций продуктов процесса дегидрирования высших парафинов C₉-C₁₄ (при t=480°C, p=0,2 МПа)

Компонент	Концентрация компонентов, масс. %		Средняя квадратичная ошибка расчета на модели, %
	Расчет	Эксперимент	
Алкан	86,94	86,93	0,01
Алкен	9,28	9,27	0,11
Алкадиен	0,49	0,5	2,00
Изоалкан	2,71	2,69	0,74
Изоалкен	0,28	0,29	3,45
Изоалкадиен	0,02	0,02	0,00
Арен	0,28	0,29	3,45
Продукты коксообразования	1,48	1,53	3,27
Продукты крекинга	6,17	5,94	3,77
Водород	93,83	94,06	0,25

Разработанная математическая модель процесса дегидрирования высших алканов C₉-C₁₄ была программно реализована в среде Delphi 7.0. С использованием компьютерной моделирующей системы было исследовано влияние технологических параметров на эффективность процесса. При этом эффективность протекания процесса оценивалась по следующим показателям: выход целевых продуктов олефинов, выход побочных продуктов диолефинов, содержание кокса на катализаторе.

В результате проведенного исследования было установлено, что с увеличением температуры увеличивается не только выход олефинов (рис. 2), но и выход побочных продуктов: диолефинов (рис. 3), а также увеличивается содержание кокса на катализаторе (рис. 4). В связи с этим необходимо выбирать оптимальный вариант, при котором наряду с определенной степенью превращения обеспечивается более долгий срок службы катализатора.

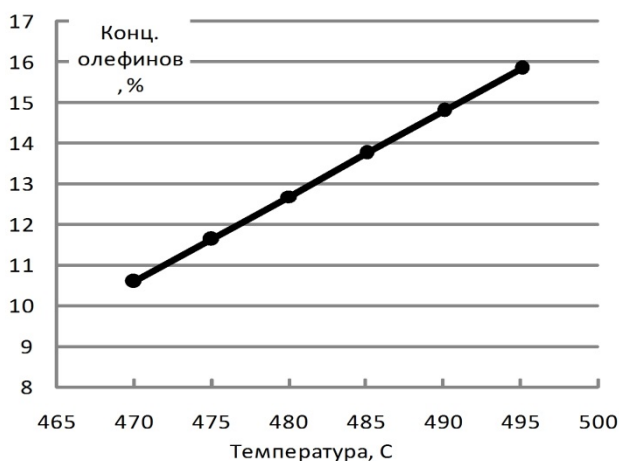


Рис. 2. Зависимость концентрации олефинов в продуктах дегидрирования от температуры

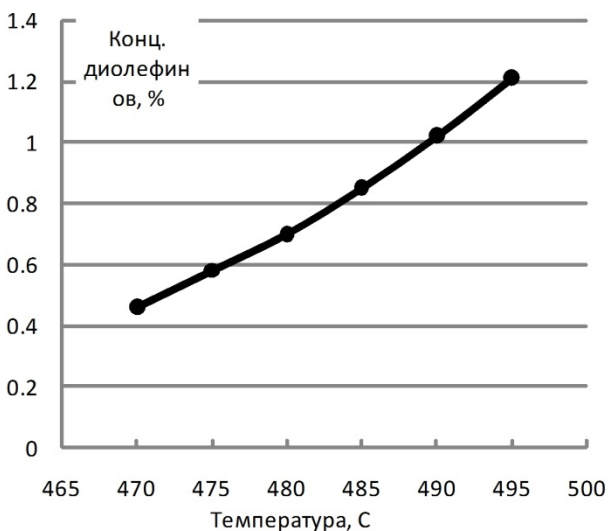


Рис. 3. Зависимость концентрации диолефинов в продуктах дегидрирования от температуры

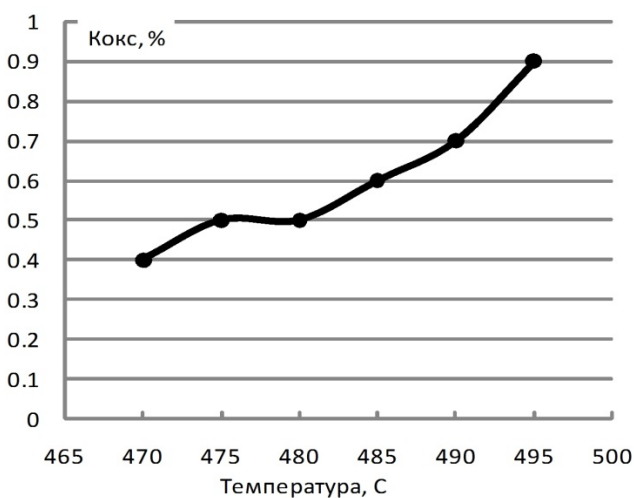


Рис. 4. Зависимость концентрации кокса на поверхности катализатора дегидрирования от температуры

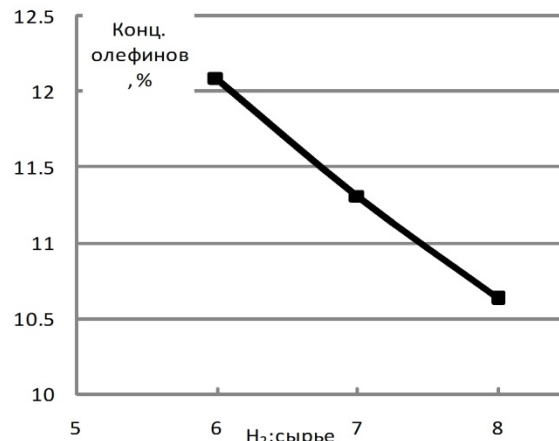


Рис. 5. Зависимость концентрации олефинов в продуктах дегидрирования от мольного соотношения H₂/сырье

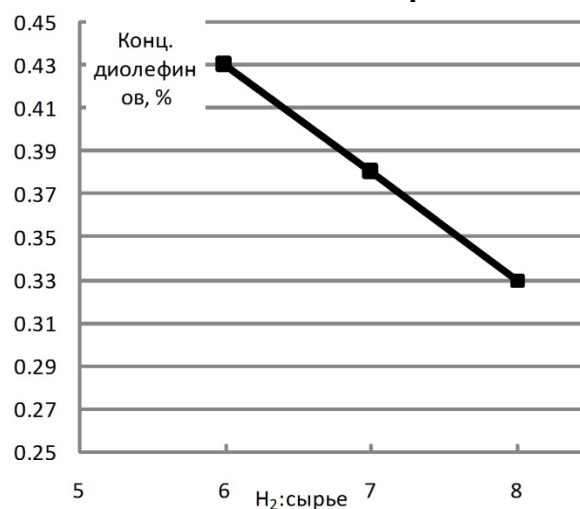


Рис. 6. Зависимость концентрации диолефинов в продуктах дегидрирования от мольного соотношения H₂/сырье

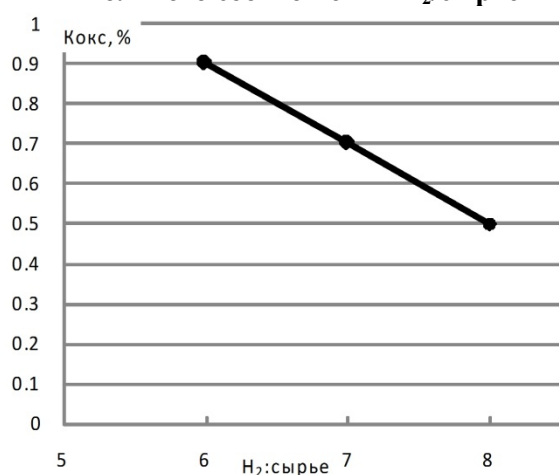


Рис. 7. Зависимость концентрации кокса на поверхности катализатора дегидрирования от температуры

При увеличении мольного соотношения водород/сырьё выход олефинов уменьшается (рис. 5), вместе с тем уменьшается и выход побочных продуктов диолефинов (рис. 6), содержание кокса на катализаторе также становится меньше (рис. 7).

Проведенные на разработанной математической модели исследования по оценке влияния двух технологических параметров (температуры и мольного соотношения H_2 /сырьё) показали, что они действуют разнонаправленно на качество конечного продукта. Так, с увеличением температуры увеличивается выход целевого продукта олефина, однако, растёт выход побочных продуктов диолефинов и содержание кокса на катализаторе, что приводит к его дезактивации. Указанный процесс блокировки активных центров катализатора коксом можно минимизировать, разбавляя сырьё водородсодержащим газом, но при этом снижается выход целевого продукта. В зависимости от задач производства процесс можно вести по-разному: при повышенных температурах, поддерживая максимальный выход продукта (в случае, если в сжатые сроки нужно максимально использовать ресурс катализатора), или же, наоборот, минимизировать процесс дезактивации катализатора за счет относительно низкой температуры и сильного разбавления сырья водородсодержащим газом (в случае, если стоимость катализатора, а также затраты на его загрузку и выгрузку высоки). Разработанная компьютерная система позволяет количественно оценить эффективность проведения процесса в том и другом случае.

ЛИТЕРАТУРА

1. Куцевич И.В. Система моделирования и оптимизации в нефтехимии // Информационные технологии. – 2003. – №5. – С.116-120
2. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Компьютерное прогнозирование и оптимизация производства бензинов. – Томск: СТТ. – 2000. – 200 с.
3. Слинко М.Г. Основы и принципы математического моделирования каталитических процессов. - Новосибирск: ИКСО РАН. – 2004.

*Хлебникова Е.С.,
Институт природных ресурсов
ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СЕПАРАЦИИ ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ

В настоящее время природный газ, являясь экологически чистым и экономичным топливом, имеет особое значение в энергобалансе мира.

Добыча природного газа и газового конденсата на месторождениях связана с эксплуатацией, а также с оптимизацией режимов работы действующих установок комплексной подготовки газа (УКПГ).

Наиболее распространенным способом подготовки природного газа является метод низкотемпературной сепарации (НТС) [1], который заключается в конденсации паров влаги и растворённых в газе тяжёлых углеводородов при пониженных температурах в результате использования дроссельных устройств либо турбодетандеров.

На кафедре химической технологии топлива НИ ТПУ были разработаны математические модели процессов промышленной подготовки газа и газового конденсата, на основе которых создана моделирующая система (МС) для расчета материальных балансов и оперативного анализа технологических режимов. [2,3]

Целью данной работы является разработка модуля расчета оптимальных режимов работы УКПГ на примере газоконденсатных месторождений Западной Сибири, исследование влияния технологических параметров на выход и качество подготовки товарного газа, а также исследование энерго- и ресурсосберегающих технологий при промышленной подготовке газов.

В процессе проведения исследований режимов работы УКПГ варьировались температура и давление на различных ступенях сепарации.

В ходе исследования с применением моделирующей системы были рассчитаны основные показатели процесса сепарации: выход конденсата, выход товарного газа, содержание углеводородов C_{5+} , влагосодержание, точка росы по углеводородам и по воде.

Согласно ГОСТ Р 53763-2009 «Газы горючие природные. Определение температуры точки росы по воде» получена корреляционная зависимость точки росы по воде от влагосодержания и

давления товарного газа в газопроводе, которое может быть включено в модуль расчета основных показателей качества товарного газа.

Понижение температуры либо повышение давления на первой ступени сепарации наряду с увеличением выхода конденсата (C_3H_{12} + высш.) приводит также к повышению степени конденсации легких компонентов газа, а, следовательно, к уменьшению расхода газа из первого сепаратора (С1). Аналогичные явления характерны для второго (С2) и третьего (С3) сепараторов.

По полученным данным выполнен анализ параметрической чувствительности (табл. 1), которая рассчитывалась как отношение изменения расхода товарного газа, температуры точки росы по углеводородам (УВ) и воде к интервалу изменения давления и температуры. Отрицательное значение параметрической чувствительности указывает на тенденцию снижения вклада исследуемого параметра, а положительное – на увеличение.

Определено, что на выход товарного газа в исследованном диапазоне варьирования параметров существенное влияние оказывает изменение температуры и давления в третьем сепараторе, причём, параметрическая чувствительность по давлению выше, чем по температуре.

Таблица 1

Параметрическая чувствительность основных показателей качества работы УКПГ

Основные показатели	Параметрическая чувствительность		
	С1	С2	С3
	При увеличении температуры на 5 °С		
Расход товарного газа	0,01	0,04	-0,18
Точка росы по УВ	0,20	0,21	-0,89
Точка росы по H ₂ O	-0,18	-0,40	-1,42
	При увеличении давления на 1 МПа		
Расход товарного газа	-0,01	-0,04	0,53
Точка росы по УВ	-0,05	-0,24	-1,50
Точка росы по H ₂ O	1,33	1,33	4,58
	При уменьшении температуры на 5 °С		
Расход товарного газа	-0,004	-0,03	0,18
Точка росы по УВ	-0,01	-0,21	1,05
Точка росы по H ₂ O	0,20	0,41	1,32
	При уменьшении давления на 1 МПа		
Расход товарного газа	0,01	0,05	-0,72
Точка росы по УВ	0,03	0,28	0,74
Точка росы по H ₂ O	-1,18	-1,18	-5,99

В результате проведенных исследований был разработан модуль расчета оптимальных режимов работы установки, который включен в действующую модель расчета НТС, что позволяет определять наибольший выход товарного газа заданного качества при различных технологических режимов УКПГ.

В настоящее время созданы различные энерго- и ресурсосберегающие технологии. Так, например, одним из перспективных процессов сепарации газа и газового конденсата является газодинамическая сепарация.

При прохождении газожидкостной смеси через газодинамический сепаратор, возникает спонтанная конденсация тяжелых УВ при снижении статических температуры и давления в результате истечения потока через сопло Лавалья, отделение конденсата от газа в потоке, достигающем звуковых и сверхзвуковых скоростей, и восстановление давления путем торможения скорости очищенного газа в диффузоре.

Для фазовых превращений в многокомпонентных средах при неравновесных условиях быстропротекающих процессов в струйном течении уравнение покомпонентного материального баланса имеет вид [4]:

$$\sum_i u_i = \sum_i y_i \cdot \frac{G}{F} \cdot E_{mvi} + \sum_i x_i \cdot \left(1 - \frac{G}{F}\right) + \sum_i u_i \cdot \frac{G}{F} \cdot (1 - E_{mvi}) \quad (1)$$

где u_i , y_i , x_i - мольные доли i -го компонента, соответственно, в газо-жидкостной смеси, в жидкой и газовой фазах; F - расход газожидкостной смеси, моль/с; G - расход газовой фазы в смеси,

моль/с; L - расход сконденсировавшейся жидкой фазы, моль/с; E_{mvi} - коэффициент кинетики фазовых переходов i -го компонента (при звуковом и сверхзвуковом истечении газа).

Основное уравнение для расчета частичного однократного испарения многокомпонентной системы можно представить следующим образом:

$$\sum_i x_i = \frac{\sum_i u_i \cdot (1 - \frac{G}{F} \cdot (1 - E_{mvi}))}{1 + \frac{G}{F} (K_i \cdot E_{mvi} - 1)} \quad (2)$$

Система уравнений (1), (2) решается методом последовательных итераций при условии:

$$x_i = y_i = 1 \quad (3)$$

При истечении исходного газа из сопла расчет параметров конденсации компонентов описывается системой уравнений:

$$M^2 = \frac{2}{k-1} \cdot \left(\frac{P^*}{P}\right)^{\frac{k-1}{k}}; \quad (4)$$

$$\frac{P^*}{P} = \left(\frac{T^*}{T}\right)^{\frac{k}{k-1}} \quad (5)$$

где M -число Маха; P^* - исходное давление смеси перед соплом P_a , P - статическое давление газа в потоке, P_a ; T^* - исходная температура смеси перед соплом, K ; T - статическая температура газа в потоке, K ; k -показатель адиабаты.

На основании математического описания (ур.1-5) была разработана математическая модель и проведено сравнение расчетных и экспериментальных данных (табл.2).

Для сравнения результатов расчета состава очищенного газа в газодинамическом сепараторе был выбран газ [5] мольного состава z_{0i} с начальными данными на входе в сепаратор: $T=303,9K$, $P=3,9MPa$, объемный расход $V=1008$ кг/ч.

Таблица 2

Сравнение экспериментальных и расчетных значений состава очищенного газа

Компоненты	z_{0i} (мол.%)	Состав газа на выходе из сепаратора, мол.%	
		эксп.	расч.
CO ₂	3,096	3,106	3,123
N ₂	1,343	1,367	1,359
CH ₄	71,747	72,950	72,550
C ₂ H ₆	10,657	10,659	10,664
C ₃ H ₈	11,185	10,536	10,910
и-C ₄	0,214	0,183	0,193
н-C ₄	0,933	0,749	0,830
и-C ₅	0,276	0,164	0,190
н-C ₅	0,202	0,103	0,142
ост.	0,349	0,183	0,040
Расход, кг/ч	1008	969	976

Как показывают результаты расчетов (табл.2) наблюдается удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных, что подтверждает возможность применения разработанной математической модели расчета процессов в газодинамическом сепараторе. В дальнейшем моделирующая система расчета процессов промышленной подготовки газа и газового конденсата может быть модифицирована с учетом применения энерго- и ресурсосберегающих газодинамических сепараторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лapidус А.Л. Газохимия часть 1. Первичная переработка углеводородных газов — М.: РГУ нефти и газа, 2004. 242 с.
2. Кравцов А.В., Ушева Н.В., Мойзес О.Е., Кузьменко Е.А., Рейзлин В.И., Гавриков А.А. Информационно-моделирующая система процессов промышленной подготовки газа и газового конденсата // Известия Томского политехнического университета. – 2011 – Т. 318 - №. 5 – С. 132-137.

3. Сергеев О.А., Князев А.С., Ушева Н.В., Мойзес О.Е., Кузьменко Е.А., Рыжакина А.Н. Моделирование процессов отделения водометанольных растворов при промышленной подготовке газового конденсата // Газовая промышленность. – 2008 – № 4. – С. 24.

4. Е. П. Запорожец. Термогазодинамический сепаратор // Химическое и нефтегазовое машиностроение. - 2010 - № 10. - С. 15-20.

5. LingLing Bao. Phase equilibrium calculation of multi-component gas separation of supersonic separator // SCIENCE CHINA Technological Sciences. - 2010. - Vol. 53. - № 2. - P. 435-443.

Шайхутдинова Р.Н.,

*Нижекамский химико-технологический институт
(филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ»;*

Шайхутдинов Р.З.,

ОАО «ТАИФ-НК»;

Гусев С.Н.,

ОАО «ТАНЕКО»;

Петухов А.А.,

*ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»*

КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ ТЯЖЕЛОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

В силу ужесточения требований к качеству топлив и увеличением глубины переработки сырья, процессы гидроочистки можно выделить в ряд важнейших каталитических процессов, занимающих одно из первых мест в мире по суммарной мощности. Результатом гидроочистки является улучшение качества и повышение стабильности топлив и масел, путем их очистки от сернистых, азотистых, кислородсодержащих соединений, гидрирования непредельных углеводородов.

Отличительной особенностью процесса гидроочистки тяжелой бензиновой фракции каталитического крекинга (ТБФКК) являются значительное содержание в сырье сернистых соединений – сульфидов и тиофенов, непредельных углеводородов – олефинов и диенов, которые обладают высокой реакционной способностью. Поэтому в данных условиях легко протекают реакции присоединения водорода с образованием соответствующих предельных углеводородов и выделением тепла. Выделение избыточного тепла реакции может оказаться весьма значительным в зависимости от содержания серы и глубины гидрирования непредельных углеводородов. Чрезмерное возрастание температуры в слое катализатора за счет избыточного тепла реакции будет сопровождаться полимеризацией ненасыщенных углеводородов и быстрым закоксовыванием катализатора. Повышение температуры гидроочистки также приводит к значительному снижению октанового числа бензина за счет гидрирования олефинов. Таким образом, управление технологическим режимом должно обеспечивать полное гидрирование сернистых соединений (требование ЕВРО-4 не более 50ppm) при минимальном снижении октанового числа и исключении образования полимеров.

Управление процессом гидроочистки ТБФКК осуществляется в условиях отсутствия текущей информации о содержании общей серы, групповых составов поступающей серы и углеводородов. Кроме того, управление блоком гидроочистки осложняется вариабельностью состава сырья, наличием рекуперативных и рецикловых потоков. В итоге решение такой многофакторной задачи становится проблематичной для оператора технологической установки при переходных режимах. С целью понимания происходящих физико-химических явлений и выдачи советов по управлению технологическим процессом нами проведено исследование основных закономерностей процесса гидроочистки ТБФКК для создания математической модели блока гидроочистки. Для моделирования теплофизических свойств и расчета парожидкостного равновесия использовалось модифицированное уравнение Peng–Robinson–Stryjek–Vera, которое расширяет применение изначального метода Пенга–Робинсона на умеренно неидеальные системы.

Математическая модель процесса гидроочистки ТБФКК представляет собой совокупность математических моделей теплообменников, реактора, сепаратора, абсорбера очистки водородсодержащего газа и стабилизационной колонны. Разработанная математическая модель реакций гидроочистки основана на эмпирических регрессионных уравнениях полученных обработкой стехиометрических балансов предполагаемой модельной схемы реакций гидроочистки. В результате моделирования реактора-конвертора на основе установленных зависимостей получено

адекватное описание термодинамики процесса гидроочистки. При этом расходы водорода и квенча (холодного водородсодержащего газа в реактор) с удовлетворительной точностью соответствовали экспериментальным значениям.

Разработан компьютерный стенд для изучения и подбора режима технологического режима, включающий в себя симулятор системы управления технологическим процессом на базе Centum CS3000 фирмы Yokogawa и компьютерную моделирующую программу HYSYS фирмы Aspentech с математической моделью процесса гидроочистки тяжелой бензиновой фракции. Обмен данными между системой управления и моделью процесса реализован через DDE-контейнер в Microsoft Excel. Моделирующая программа обменивается данными с контейнером по DDE протоколу. В свою очередь система управления обменивается данными с контейнером по OPC протоколу. Для этого достаточно чтобы на станции, где рассчитывается модель и находится DDE-контейнер, был установлен клиентский OPC пакет фирмы Yokogawa. Данный стенд может быть использован как для обучения оператора технологических установок правилам управления и вывода установки на нормальный технологический режим, так и для управления реальным производством, обеспечивающее сокращение длительности переходных режимов. Сокращение длительности переходных процессов достигается за счет непрерывного расчета требуемой температуры на выходе из реактора, а по ней подбор количества квенча. Это в свою очередь позволит увеличить выработку качественного продукта и сократить потребление энергоресурсов.

*Яковлев Д.А.,
Сабаньев И.А.,*

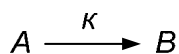
*Нижекамский химико-технологический институт
(филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ»*

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ С ГРАФИЧЕСКОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИЕЙ РЕЗУЛЬТАТОВ

При моделировании тепло- и массообменных процессов результаты, как правило, представляются в числовом виде или, при необходимости, визуализируются в форме графиков и диаграмм. Визуализация числовых результатов позволяет экспериментатору, работающему с моделью, лучше понять суть протекающих явлений. Визуализация особенно полезна при моделировании нестационарных процессов, когда происходят изменения во времени концентрации веществ, изменения температуры.

Динамику изменения концентрации можно отображать путем вывода на экран в область корпуса реактора большого числа точек, количество которых должно быть пропорционально концентрации. При равномерной концентрации по всему корпусу аппарата эти точки выводятся с помощью генератора случайных чисел, использующего равновероятный закон распределения случайной величины – координаты точек. Застойные области в аппарате или завихрения потоков можно отобразить с помощью локальных областей с более плотным или более редким расположением точек. Изменение температуры во времени можно показать путем изменения цвета точек с теплых тонов на холодные или наоборот.

Рассмотрим подобную визуализацию на примере. Пусть в результате воздействия высокой температуры и наличия катализатора в химическом реакторе периодического действия с интенсивным перемешиванием необходимо обеспечить протекание реакции превращения вещества А в продукт В.



Для описания процессов, сопровождающих эту реакцию, допускается использовать модель идеального смешения, которая описывается уравнением

$$V \frac{dC}{dt} = u \cdot (C_{\text{до}} - C)$$

Уравнение имеет аналитическое решение, которое зависит от характера входного возмущения. Например, для проточного аппарата при импульсном возмущении (модель вымывания) решение записывается в виде уравнения:

$$C(t) = C_H \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Для проточного аппарата при ступенчатом возмущении решение представляет собой экспоненциально растущую функцию, которая стремится к величине $C_{\text{вх}}$:

$$C(t) = C_{BX} \cdot (1 - e^{-\frac{t}{\bar{t}}})$$

В аппарате периодического действия в период его наполнения концентрация изменяется в соответствии со вторым уравнением. В период вымывания концентрация вещества внутри реактора уменьшается в соответствии с первым уравнением.

Таким образом, компьютерную модель можно было бы реализовать на основе решений уравнений. Однако, в нашем случае условие задачи предполагает, что исходное вещество А, после заполнения объема аппарата начинает превращение в конечный продукт В. Константа скорости реакции численно равна величине k . Таким образом, в закрытом объеме реактора концентрация компонента А уменьшается с одновременным ростом компонента В. После завершения процесса превращения аппарат освобождается на основе модели вымывания. Изменение концентрации веществ описываются графиками, показанными на рисунке.

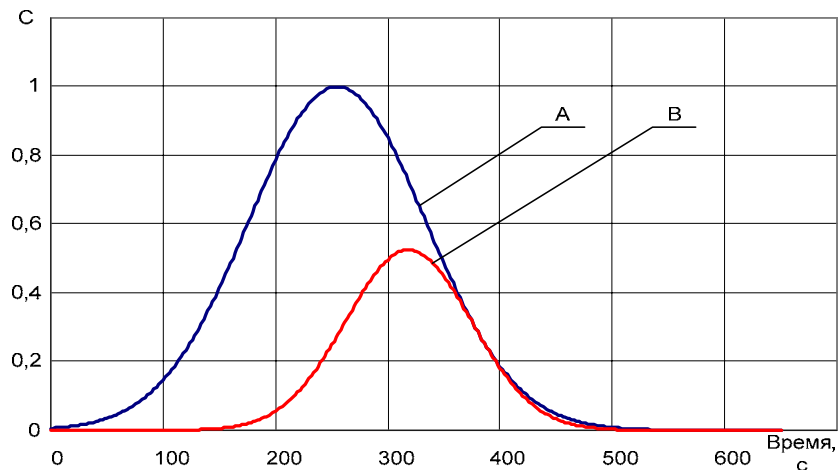


Рис. Графики изменения концентраций в аппарате

Как видно из графиков, на начальном периоде заполнения аппарата компонентом А, когда его концентрация невысока, концентрация продукта В практически равна нулю. Начиная с момента времени, равного приблизительно половине среднего времени пребывания вещества в реакторе, начинается быстрый рост концентрации В и замедляется рост концентрации вещества А. В этой точке появляется перегиб на кривой А.

Со времени, равного, приблизительно, 1,5 среднего времени пребывания вещества в аппарате, концентрация продукта В достигает своего максимума. Начиная с этого времени запускается процесс выгрузки реактора. Теперь концентрация А уменьшается как за счет химического превращения, так и за счет его вымывания. Для продукта В также работает модель вымывания.

Итоговую математическую модель, адекватно описывающую процессы, протекающие в аппарате на всем протяжении его работы, можно описать следующими уравнениями:

$$C_A(t) = C_{BX} \cdot e^{-k \cdot (t - \bar{t}_A)^2}$$

$$C_B(t) = C_A(t) \cdot e^{-k \cdot (t - \bar{t}_B)^2}$$

Требуется разработать компьютерную модель химического процесса, которая рассчитывает значения концентраций реагентов в течение всего цикла работы аппарата, а также визуализирует результаты на основе графических построений.

Графическая визуализация может быть выполнена с помощью программы, разработанной в среде MS Visual Basic, переходом цвета от синего к красному, пропорционально степени превращения вещества А в продукт В. Концентрация веществ должна быть отображена плотностью расположения точек внутри аппарата.

К сожалению, в Visual Basic For Application не предусмотрена возможность графических построений, поэтому для решения задачи придется использовать MS Visual Basic. При этом графические изображения можно располагать как на самой форме, так и на некоторых компонентах, размещаемых на форме, в частности PictureBox.

Сначала с помощью графического редактора готовим изображение аппарата в виде растрового рисунка в формате .bmp.

Размещаем на форме Visual Basic визуальный компонент типа PictureBox. Используя свойство Picture этого компонента загружаем в него созданный ранее файл с рисунком.

Располагаем на форме компонент Timer. Устанавливаем свойство Interval этого компонента 100 мсек. Создаем процедуру обработчик события Private Sub Timer1_Timer(). Это событие выполняется автоматически без нашего участия (нажатия на кнопку и пр.) один раз в интервал, заданный свойством Interval. В нашем случае это событие должно происходить 1 раз в 100 мсек или 10 раз в секунду. При этом каждый раз на рисунке аппарата будут дорисовываться новые пиксели заданного цвета.

Чтобы задать цвет рисования точки или другого объекта, у объекта Picture нужно изменить свойство ForeColor. Цвет получается путем смешения красного, зеленого и синего цветов, задавая уровень яркости от 0 до 255, например, RGB(0,0,0) – черный; RGB(255,255,255) – белый. Максимальное число цветов, которое можно получить при смешении равно $256 \times 256 \times 256 = 16777216$. Тогда, например, чистый красный цвет можно задать так:

```
Picture1.ForeColor = RGB(255,0,0)
```

Цвет можно изменять по ходу выполнения программы в зависимости от значения переменной, которая используется в качестве параметра, задающего яркость одного из компонентов RGB. Например, функция RGB(t,0,0) при изменении времени от 0 до 255 секунд цвет будет изменяться от черного (0,0,0) до красного (255,0,0).

Чтобы нанести точку, нужно вызвать метод PSet (PixelSet – установить пиксель) для объекта Picture. Толщину линий можно изменять, задавая свойство Width (ширина). Можно изменять стиль линии – сплошная, пунктирная и пр.

Блок-схема алгоритма графических построений для одной секунды показана на рис. 2.

Чтобы происходило хаотичное заполнение площади рисунка, точки следует располагать, задавая их координаты случайным образом. В языке VB присутствует функция RND (Random – случайное), которая генерирует псевдослучайное число, имеющее равномерный закон распределения в диапазоне 0 - 1.

После отладки и тестирования программы дополняем ее новыми возможностями:

- 1) вывод текущего времени с заданным интервалом, например, 5 секунд; вывод можно выполнить в надпись Label, используя свойство caption;
- 2) дополняем программу функциями расчета концентраций компонентов А и В с выводом их значений на форму в текущие моменты времени;
- 3) изменяем алгоритм вывода пикселей так, чтобы они выводились не пропорционально времени, а пропорционально текущей концентрации, что должно сделать компьютерную модель более адекватной и правильно отражающей процессы.