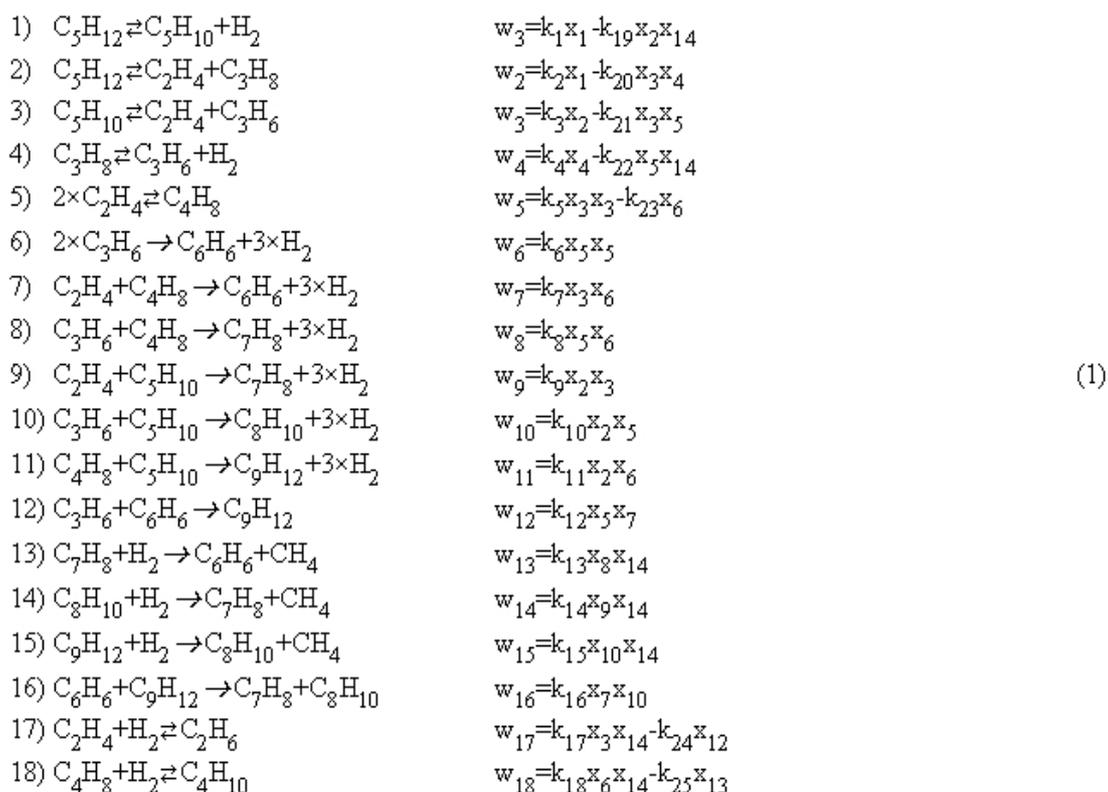


ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМА РАБОТЫ ПОЛОЧНЫХ РЕАКТОРОВ С НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ В ПРОЦЕССЕ АРОМАТИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ C₅

А.В. Балаев, Д.А. Дель Торо Фонсека, И.И. Лицинер, Ю.Л. Вяткин

Каталитическое превращение легких предельных и непредельных углеводородов C₂-C₅ в более ценные продукты, такие как бензол, толуол и ксилолы (БТК), привлекает достаточно серьезное внимание различных исследователей [1-3]. Анализ данных, приведенных в научной литературе при разработках кинетических моделей процесса ароматизации легких углеводородов, показывает, что большинство исследований проводилось с фракциями C₂-C₄. Процесс ароматизации фракции C₅ изучен недостаточно детально.

Анализ подходов при разработках кинетических моделей [1-3] ароматизации углеводородов C₂-C₄, а также анализ материального баланса установки ароматизации фракции ароматических углеводородов C₅ позволили разработать кинетическую модель реакции. Схема превращений в реакции ароматизации углеводородов C₅, включающая 18 стадий, и соответствующие ей кинетические уравнения скоростей стадий представляются системой (1):



Где: x₁ – пентан (C₅H₁₂), x₂ – пентен (C₅H₁₀), x₃ – этилен (C₂H₄), x₄ – пропан (C₃H₈), x₅ – пропилен (C₃H₆), x₆ – бутилен (C₄H₈), x₇ – бензол (C₆H₆), x₈ – толуол (C₇H₈), x₉ – ксилол (C₈H₁₀), x₁₀ – тяжелые ароматические углеводороды (C₉₊), x₁₁ – метан (CH₄), x₁₂ – этан (C₂H₆), x₁₃ – бутан (C₄H₁₀), x₁₄ – водород (H₂).

Для изучения закономерностей процесса ароматизации углеводородной фракции C₅ в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем катализатора разработана математическая модель, которая учитывает увеличение мольной скорости движения реакционной смеси за счет реакций (1)...(18). При разработке модели сделаны следующие допущения: диффузия не оказывает заметного влияния на протекание процесса; распределение реакционного потока равномерно по сечению реактора; в реакторе обеспечивается идеальный контакт сырья с катализатором.

Математическое описание процесса ароматизации углеводородов C₅ представляется системой уравнений материального баланса (2)-(3):

$$\frac{1}{S} \frac{d\bar{N}}{dl} = \sum_j \delta_j \omega_j = F_N, \quad \delta_j = \sum_i v_{ij}, \quad j=1 \dots 18 \quad (2)$$

$$\frac{1}{S} \frac{dx_i}{dl} = \frac{F_i - x_i F_N}{\bar{N}}, \quad l=0: x_i = x_i^0, \quad \bar{N}=1, \quad i=1 \dots 14 \quad (3)$$

граничные условия – при:

где: x_i – концентрации компонентов, мольные доли; v_{ij} – стехиометрические коэффициенты, определяемые схемой реакций (1); $\bar{N} = N/N_0$ – относительное изменение числа молей реакционной смеси; $N = V \times C$ и $N_0 = V_0 \times C_0$; N и N_0 (V и V_0) – мольные и объемные скорости подачи реакционной смеси и их начальные значения, кмоль/мин, (м³/мин); C и C_0 – мольная плотность реакционной смеси и ее начальное значение, кмоль/м³; $w_j = W_j/C_0$ – приведенные скорости химических реакций, мин⁻¹; W_j – скорости химических реакций, кмоль/м³/мин; S – площадь поперечного сечения реактора, м²; l – осевая координата, м.

Прямая задача была решена полуявным итерационным методом Эйлера. Представим функции F_i и F_N в уравнениях (2)-(3) в виде:

$$F_i = -a_i x_i + b_i, \quad F_N = F_{n1j} - F_{n2j}$$

Тогда:

$$x_i^{n+1} = S \frac{N^n \cdot \bar{x}_i + B_i^n \cdot h}{N^n + A_i^n \cdot h} \quad \begin{aligned} A_i &= a_i + F_{n1j} \\ B_i &= b_i + x_i \cdot F_{n2j} \end{aligned} \quad (4)$$

$$N_i^n = \bar{N}_i + S \cdot h \cdot F_N^n$$

где \bar{x}_i – решение на предыдущем шаге по координате; a_i – сумма отрицательных F_i (v_{ij} в (3) меньше 0); b_i – сумма положительных F_i (v_{ij} в (3) больше 0); F_{n1j} – сумма положительных слагаемых F_N ; F_{n2j} – сумма отрицательных слагаемых F_N ; $h = l_i - l_{i-1}$ – шаг интегрирования по пространственной координате.

В табл.1 приведены численные значения кинетических параметров, найденные при решении обратной кинетической задачи.

Константы (k_i) табл.1 являются некоторыми приведенными величинами, которые имеют размерность обратного времени и связаны с истинными константами (K_i) соотношениями: $k_i = K_i$ ($i=1-4, 23-25$), размерность K_i (мин⁻¹), $k_i = K_i \times C_0$ ($i=5-22$), размерность K_i (м³×кмоль⁻¹×мин⁻¹).

Сравнение экспериментальных данных с расчетными, полученными с помощью математического описания (2)-(3) и кинетических уравнений (1) с найденными кинетическими параметрами, показало, что разработанная кинетическая модель адекватно описывает опытные данные.

Таблица 1. Численные значения кинетических параметров реакции ароматизации углеводородной фракции C_5 на цеолитном катализаторе

| № константы | $K_i(430)$, мин ⁻¹ | E_i , ккал/моль | № константы | $k_i(430^\circ\text{C})$, мин ⁻¹ | E_i , ккал/моль |
|-------------|--------------------------------|-------------------|-------------|----------------------------------------------|-------------------|
| 1 | 3.97 | 34.7 | 14 | 5.104 | 21.2 |
| 2 | 3.21 | 33.1 | 15 | 4.835 | 20.6 |
| 3 | 1.65 | 33.0 | 16 | 106.6 | 25.6 |
| 4 | 0.7116 | 22.6 | 17 | 137.8 | 18.2 |
| 5 | 1.733 | 22.9 | 18 | 935.8 | 19.3 |
| 6 | 477.4 | 26.3 | 19 | 0.1221 | 15.4 |
| 7 | 584.0 | 24.3 | 20 | 0.0614 | 17.4 |

| | | | | | |
|----|--------|------|----|--------|------|
| 8 | 303.3 | 18.4 | 21 | 0.033 | 25.2 |
| 9 | 519.9 | 31.1 | 22 | 0.1378 | 11.8 |
| 10 | 433.2 | 23.8 | 23 | 0.0486 | 27.3 |
| 11 | 1300.0 | 11.4 | 24 | 0.242 | 20.3 |
| 12 | 866.5 | 27.4 | 25 | 0.2384 | 23.9 |
| 13 | 8.838 | 19.9 | | | |

Ошибка количественного описания суммарных выходов газовой фазы, фракции ароматических углеводородов (ФАУ) и входящей в нее целевой фракции БТК (бензол, толуол, ксилолы) не превышает 8% относительных.

Так, для температуры 430°C и давления 9 атм выходы фракций (%мас.) составляют (первая цифра – эксперимент, вторая – расчет): газ (35.2 и 35.7), ФАУ (64.8 и 64.3) с содержанием БТК (67.6 и 67.6). Для температуры 430°C и давления 19 атм: газ (49.9 и 50.7), ФАУ (50.1 и 49.3) с содержанием БТК (84.8 и 92.9). Для температуры 455°C и давления 9 атм: газ (45.1 и 43.8), ФАУ (54.9 и 56.2) с содержанием БТК (86.8 и 87.7).

Найденные кинетические параметры позволяют адекватно описать данные по изменению концентраций компонентов фракции ароматических углеводородов (ФАУ) во всей исследованной области изменений температуры и давления.

Однако в расчетах состава газовой фазы по сравнению с экспериментом наблюдается большее содержание метана и меньшее содержание водорода, что связано, по-видимому, с неточным определением содержания этих компонентов в реакционной массе.

При переходе к высоким давлениям и температурам количественное описание отдельных компонентов газовой фазы ухудшается.

В проведенных расчетах можно выделить следующие положительные моменты. Всегда количественно описываются выходы всех фракций, а также конверсия исходного C_5H_{12} . При повышении давления или температуры наблюдается увеличение конверсии пентана (что естественно), повышение селективности образования фракции БТК, а также уменьшение содержания олефинов C_1-C_4 и повышение содержания этих парафинов, что подтверждается опытными данными.

Это позволяет использовать разработанную кинетическую модель реакции ароматизации углеводородов C_5 для последующего моделирования процесса в реакционных аппаратах.

В таблице 2 показаны расходные и тепловые параметры.

| Загрузка катализатора, м3 (пропорции) | Объем слоя катализатора, м3 | Мольная скорость подачи, кмоль/ч | | Температура в реакторе, оС | | Выход БТК | |
|---------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|-------|----------------------------|-------|-----------|-------|
| | | Вход | Выход | Вход | Выход | % мас. | кг/ч |
| 3 | 0.75 | 17.99 | 24.55 | 480.0 | 351.1 | 67.0 | 535.3 |
| (1:1:2) | 0.75 | 24.55 | 31.88 | 480.0 | 372.1 | | |
| | 1.5 | 31.88 | 40.0 | 480.0 | 399.5 | | |
| 3.5 | 0.875 | 17.99 | 24.74 | 480.0 | 347.9 | 71.2 | 558.0 |
| (1:1:2) | 0.875 | 24.74 | 32.3 | 480.0 | 370.0 | | |
| | 1.75 | 32.3 | 40.68 | 480.0 | 403.1 | | |
| 3 | 0.6 | 17.99 | 24.29 | 480.0 | 355.8 | 91.1 | 652.9 |
| (1:1:1:2) | 0.6 | 24.29 | 31.28 | 480.0 | 375.5 | | |
| | 0.6 | 31.28 | 37.7 | 480.0 | 403.4 | | |
| | 1.2 | 37.7 | 43.59 | 480.0 | 450.4 | | |
| 3 | 0.5 | 17.99 | 24.08 | 480.0 | 359.6 | 90.8 | 652.4 |
| (1:1:2:2) | 0.5 | 24.08 | 30.8 | 480.0 | 378.3 | | |
| | 1.0 | 30.8 | 38.27 | 480.0 | 394.7 | | |
| | 1.0 | 38.27 | 43.53 | 480.0 | 454.4 | | |
| 2.5 | 0.5 | 17.99 | 24.08 | 480.0 | 359.6 | 86.1 | 636.3 |
| (1:1:1:2) | 0.5 | 24.08 | 30.8 | 480.0 | 378.3 | | |
| | 0.5 | 30.8 | 36.98 | 480.0 | 403.6 | | |
| | 1.0 | 36.98 | 43.16 | 480.0 | 444.0 | | |

Для решения задачи применялась технология параллельных вычислений с использованием несколько процессоров. Прямая задача была решена итерационным полунявным методом Эйлера, который предусматривает корректировку концентраций компонентов на каждой итерации. Из литературных данных [4] известно, что увеличение числа процессоров в 10 раз, ускоряет производительность вычислений задачи в 3-5 раз. Видно, что распараллеливание по пути увеличения числа процессоров недостаточно эффективно.

Для организации вычислительного процесса предложена трехуровневая модель распараллеливания, объединяющая распараллеливание по экспериментальной базе, в соответствии с внутренним параллелизмом задачи и на основе декомпозиции метода решения.

На первом уровне все множество процессоров многопроцессорной вычислительной системы разбивается на подмножества для решения обратной задачи при конкретном наборе начальных данных. При этом организация взаимодействия с базой данных осуществляется по принципу master-slave, при котором выбирается один управляющий процессор, имеющий доступ к базе данных и выполняющий распределение данных между всеми рабочими процессорами.

На втором уровне распараллеливания каждое подмножество процессоров относят к различным коммуникаторам (областям связи) в соответствии с внутренним параллелизмом задачи, который для рассматриваемой задачи заключается в возможности независимого решения задачи для выделенных, частных, детализированных и общих реакций.

Третий уровень распараллеливания включает декомпозицию алгоритма решения обратной задачи по числу процессоров, входящих в созданные процессорные коммуникаторы. Для параллельного решения

обратной задачи химической кинетики использован показавший наибольшую эффективность генетический алгоритм.

Время расчета при различных методах решения:

1. Классический метод Кутты-Мерсона [5] — 850 минут.
2. Предлагаемый нами полунявный метод Эйлера (4) — 900 минут.
3. Поиск по этому методу кинетических параметров требует несколько большего времени, однако, найденные кинетические константы позволяют лучше описать экспериментальные данные.
4. Полунявный метод Эйлера с распараллеливанием на четырехядерном процессе — 300 минут.

Таким образом, увеличение числа процессоров в 4 раза ускорило производительность вычисления задачи приблизительно в 3 раза, что является достаточно хорошим результатом. Вычисления производились с помощью программного интерфейса передачи сообщений MPI.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Б.И. Кутепов., О.Ю. Белоусова. Ароматизация углеводородов на пентасилсодержащих катализаторах. М.: Химия, 2000. 95с.
2. D.B. Lukyanov, N.S. Gneep, M.R. Guisnet Kinetic modeling of ethane and propene aromatization over HSM-5 and GaHSM-5 // *Ind. Eng. Chem., Res.* 1994. V.33. P.223-234.
3. A.K. Jana , M.S. Rao Selective aromatization of C₃- and C₄-parafins over encilite catalysts. 2. Kinetics of n-butane aromatization // *Ind. Eng. Chem., Res.* 1993. V.32. P.2495-2499.
4. Г.В. Ващенко, Е.А. Новиков Параллельная реализация явного метода Эйлера с контролем точности вычислений // *Журнал СФУ. Серия: математика и физика.* 2011. № 4(1). С.70-76.
5. Augustin S.C. Modified Mersons investigation algorithm with saves two evaluation at each step // *Simulation.* 1974. V. 22. № 3. P. 90-92.