

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт природных ресурсов

Направление подготовки: Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

Кафедра химической технологии топлива и химической кибернетики

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы	
Моделирование процесса гидроочистки дизельного топлива с использованием программы «COMSOL»	

УДК 665.75:665.658.2.001.5:004.2

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2KM41	Шевченко Геннадий Александрович		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Кривцова Надежда Игоревна	К.Т.Н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Креницына Зоя Васильевна	К.Т.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Чулков Николай Александрович	К.Т.Н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ХТТ и ХК	Юрьев Егор Михайлович	К.Т.Н.		

Томск – 2016 г.

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

Код результата	Результаты образовательной деятельности
P1	Применять глубокие, математические, естественнонаучные, социально-экономические и профессиональные знания в области энерго- и ресурсосберегающих процессов химической технологии, нефтехимии и биотехнологии в профессиональной деятельности.
P2	Ставить и решать инновационные задачи производственного анализа, связанные с созданием и переработкой материалов с использованием моделирования объектов и процессов химической технологии, нефтехимии и биотехнологии с учетом минимизации антропогенного воздействия на окружающую среду.
P3	Разрабатывать новые технологические процессы на основе математического моделирования, проектировать и использовать энерго-и ресурсосберегающее оборудование химической технологии, нефтехимии и биотехнологии
P4	Проводить теоретические и экспериментальные исследования в области разработки и оптимизации технологических процессов и систем с позиций энерго- и ресурсосбережения.
P5	Внедрять и эксплуатировать современное высокотехнологичное оборудование, обеспечивать его высокую эффективность, соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на производстве, выполнять требования по защите окружающей среды.
P6	Демонстрировать глубокие знания социальных, этических и культурных аспектов инновационной профессиональной деятельности.
P7	Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности.
P8	Активно владеть иностранным языком на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать результаты профессиональной деятельности.
P9	Эффективно работать индивидуально и в коллективе, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность следовать корпоративной культуре организации.

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт природных ресурсов

Направление подготовки (специальность) Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

Кафедра химической технологии топлива и химической кибернетики

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой

(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

**ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

магистерской диссертации

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
2КМ41	Шевченко Г.А.

Тема работы:

Моделирование процесса гидроочистки дизельного топлива с использованием программы «COMSOL»
Утверждена приказом директора (дата, номер)

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе <i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i>	<i>Объект исследования – модель реакционной зоны реактора гидроочистки;</i> <i>Исходные данные по размерам реакционной зоны взяты из регламента установки гидроочистки дизельных и керосиновых фракций ЛГ-24/7.</i> <i>Данные по объемной скорости подачи сырья, составу технологических потоков взяты из данных по мониторингу работы установки гидроочистки.</i> <i>Состав сераорганических соединений, энергии активации предэкспоненциальные множители взяты из отчета по изучению кинетики сераорганических соединений.</i> <i>Требования к составу дизельного топлива регламентируются согласно ГОСТ Р 52368-2005 (ЕН 590:2009).</i>
---	---

Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов <i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i>	1. Аналитический обзор моделей реакторов со стационарным слоем катализатора, построенных в программном пакете COMSOL; 2. Сбор первичных данных, необходимых для построения модели 3. Проектирование геометрической модели реакционной зоны реактора гидроочистки в программном пакете COMSOL; 4. Анализ результатов
Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i>	1. Геометрическая модель реакционной зоны 2. Основные результаты расчетов

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы
(с указанием разделов)

Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Доцент кафедры менеджмента, к.т.н., Криницына З.В.
Социальная ответственность	Доцент кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности, к.т.н., Чулков Н.А.
Английский язык	Доцент кафедры иностранных языков, к.ф.н. Сыскина А.А.

Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:

Модели реакторов со стационарным слоем катализатора в программном пакете COMSOL

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
--	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Кривцова Надежда Игоревна	к.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ41	Шевченко Геннадий Александрович		

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт природных ресурсов

Направление подготовки (специальность) Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

Уровень образования Специалист

Кафедра Химической технологии топлива и химической кибернетики

Период выполнения _____ (осенний / весенний семестр 2015/2016 учебного года)

Форма представления работы:

Магистерская диссертация

(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы**

Срок сдачи студентом выполненной работы:	26 мая 2016
--	-------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
<i>март</i>	<i>Обзор литературы и экономическая часть</i>	<i>30</i>
<i>апрель</i>	<i>Экспериментальная часть и часть по социальной ответственности</i>	<i>40</i>
<i>май</i>	<i>Готовая магистерская диссертация, графический материал, доклад и презентация</i>	<i>30</i>

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Кривцова Надежда Игоревна	К.Т.Н.		

СОГЛАСОВАНО:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ХТТ и ХК	Юрьев Егор Михайлович	К.Т.Н.		

Реферат

Выпускная квалификационная работа содержит 114 страниц, 36 таблиц, 21 рисунок, 52 библиографических наименования, 1 приложение.

Ключевые слова: гидроочистка, дизельное топливо, производные дибензотиофена, компьютерная модель, Comsol.

Объектом исследования является процесс гидроочистки дизельного топлива.

Цель работы – построение модели процесса превращения сераорганических соединений при гидроочистке дизельной фракции в программе Comsol.

В процессе исследования в программном пакете Comsol построена модель процесса обессеривания ряда сераорганических соединений в каталитической зоне реактора гидроочистки.

В результате исследования появляется возможность построения объемной модели процесса, изучение влияния параметров на процесс гидроочистки.

Основные технологические и технико-эксплуатационные характеристики даны в разделе 2 «Исходные данные для модели реакционной зоны реактора гидроочистки».

Степень внедрения – для дальнейшего внедрения требуется точная подгонка модели под конструкцию необходимого реактора.

Область применения: результаты исследования можно применять для моделирования работы реакторов гидроочистки.

Экономическая значимость работы заключается в возможности предварительного исследования влияния изменения параметров процесса и состава сырья на качество получаемого продукта.

В дальнейшем планируется усложнение модели – учет большего количества соединений и реакций, дополнение конструкции реактора.

Содержание

	С.
Введение	9
1 Модели реакторов со стационарным слоем катализатора в программном пакете COMSOL	11
1.1 Трехмерная модель реактора со стационарным слоем катализатора	11
1.1.1 Уравнения макромасштаба	12
1.1.2 Уравнения для микромасштаба	13
1.2 Модель реактора парового риформинга	17
1.3 Модель реактора с отложением углерода при гетерогенном катализе	21
2 Исходные данные для модели реакционной зоны реактора гидроочистки	29
2.1 Построение геометрической модели реакционной зоны, параметры катализатора	29
2.2 Кинетические параметры	31
2.3 Расчет состава газосырьевой смеси	32
2.4 Расчет коэффициентов диффузии	34
2.5 Расчет линейной скорости ввода газосырьевой смеси	36
2.6 Расчет энтальпии, оценка вероятности протекания реакций	36
3 Результаты построения модели	40
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	46
4.1 Предпроектный анализ	46
4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования	46
4.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	47
4.1.3 SWOT – анализ	49
4.1.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации	50
4.2 Инициализация проекта	51
4.3 Планирование управления научно – техническим проектом	53
4.3.1 План проекта	53
4.3.2 Бюджет научного исследования	54
4.3.3 Организационная структура проекта	56
4.4 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	57
4.4.1 Динамические методы экономической оценки инвестиций	57

4.4.2 Чистая текущая стоимость	58
4.4.3 Внутренняя ставка доходности	59
4.4.4 Индекс доходности инвестиций	60
4.4.5 Оценка сравнительной эффективности исследования	62
4.4.6 Оценка сравнительной эффективности исследования	62
5 Социальная ответственность	66
5.1 Производственная безопасность	67
5.1.1 Краткая характеристика установки гидроочистки дизельных и керосиновых фракций	67
5.1.2 Анализ вредных физико-химических факторов	67
5.1.3 Средства коллективной и индивидуальной защиты работающих от воздействия опасных и вредных производственных	69
5.2 Анализ выявленных опасных факторов	72
5.2.1 Механические опасности	72
5.2.2 Термические опасности	72
5.2.3 Электробезопасность	72
5.2.4 Пожаровзрывобезопасность	74
5.3 Экологическая безопасность	77
5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях	80
5.5 Специальные правовые нормы трудового законодательства	85
Заключение	87
Список использованных источников	89
Приложение А	96

Введение

Необходимость низких концентраций серы в товарном дизельном топливе обусловлена экологическими требованиями – при сгорании сераорганические соединения образуют оксиды серы, которые при взаимодействии с атмосферной влагой образуют кислотные осадки. Также, согласно последним исследованиям [1, 2], сераорганические соединения оказывают отрицательное воздействие на смазывающую способность дизельных топлив.

Для изучения процесса обессеривания в программном пакете COMSOL, была построена модель десульфуризации тиантрена, и производных дибензотиофена. Данный программный пакет разработан специально для моделирования комплексных физико-химических процессов, в том числе и химических реакторов [3-24].

Актуальность работы: разработанная модель позволяет изучить процесс десульфуризации тиантрена и производных дибензотиофена в процессе гидроочистки.

Цель работы – построение модели процесса превращения сераорганических соединений при гидроочистке дизельной фракции в программе Comsol.

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

1. Изучение примеров построения в программном пакете COMSOL моделей реакторов со стационарным слоем катализатора;
2. Определение геометрических размеров реакционной зоны и создание ее геометрической модели;
3. Определение интерфейсов физик, используемых для построения модели;
4. Поиск или расчет необходимых для модели физико-химических параметров: энергий активаций, предэкспоненциальных множителей, коэффициентов диффузии веществ, параметров катализатора и пр.

Научная новизна: установлено, что при заданных параметрах модели (размерах реакционной зоны, кинетических параметрах, параметрах катализатора, коэффициентах диффузии) изученные сераорганические соединения имеют одинаковый характер зависимости распределения средних концентраций от времени по длине реактора и в гранулах. Средняя концентрация сераорганических соединений в гранулах составляет порядок 10^{-9} моль/м³. Максимальная концентрация исходных сераорганических соединений на выходе из реактора достигается к 40-ой секунде от начала процесса. Максимальная концентрация продуктов десульфуризации достигается примерно к 250 с. Степень превращения метилдибензотиофена составляет 44,4%, диметилдибензотиофена – 44,8 %, триметилдибензотиофена – 46,5 %, тиантрена – 44,9%.

Практическая значимость: подогнанная модель под существующий реактор при учете большего количества реакций позволит построить точный прогноз по изменению состава получаемого продукта при изменении параметров технологических параметров или состава сырья.

1 Модели реакторов со стационарным слоем катализатора в программном пакете COMSOL

1.1 Трехмерная модель реактора со стационарным слоем катализатора

Реакторы со стационарным слоем катализатора используются в процессах гетерогенного катализа и являются наиболее распространенными в химической промышленности [25, 26, 27]. В первом приближении такие реакторы представляют из себя трубу, заполненную катализатором. Они могут иметь специальную распределительную тарелку, через которую подается сырьевая смесь. Частицы катализатора могут быть размещены внутри с использованием специальных трубок или каналов, или просто насыпаны в отсек для катализатора.

Сложность при моделировании реактора со стационарным слоем заключается в том, что движение веществ и реакции между ними происходят в масштабах, отличающихся на несколько порядков (рисунок 1):

- вещество движется в «макромасштабе» между частицами катализатора;
- реакция протекает в «микромасштабе» внутри пор частиц катализатора.

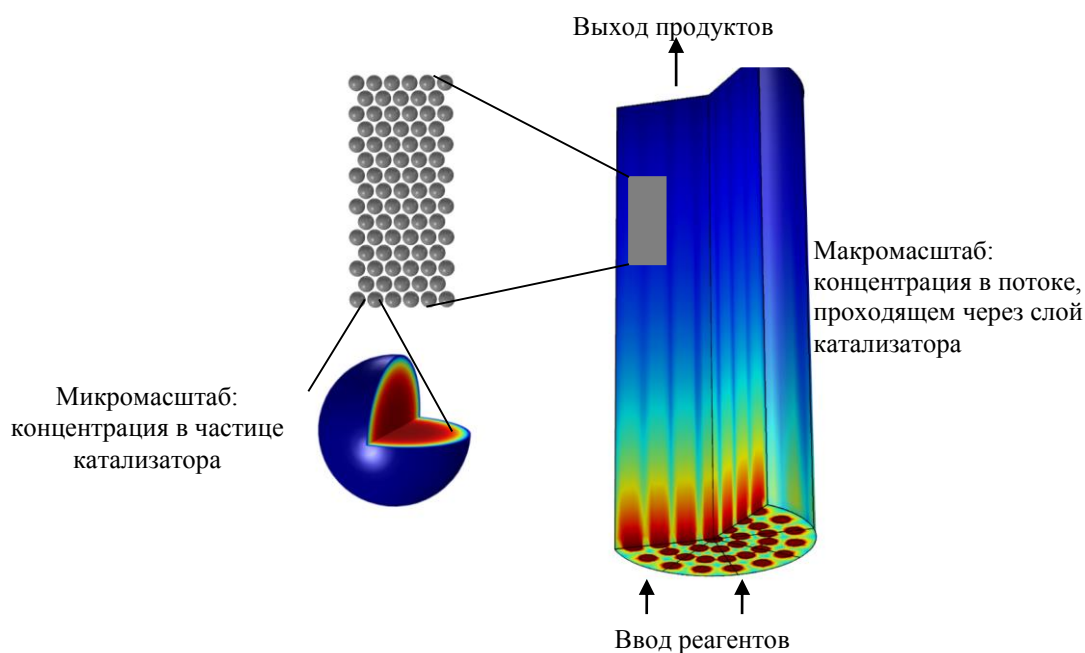


Рисунок 1 – Пример макромасштаба (область с катализатором и распределительной тарелкой) и микромасштаба (частица катализатора)

В терминах разработчиков COMSOL данная проблема называется многомасштабной. Модуль «Реакции внутри частицы катализаторы», доступный в интерфейсе «Транспорт растворенных веществ», позволяет решать многомасштабные задачи.

Структура со слоем катализатора имеет размерность метров. Радиус частиц катализатора имеет порядок миллиметров. Поры внутри частиц катализатора образуют микроструктуру слоя катализатора. Радиус пор находится в пределах от 1 до 10 микрон. Для модели важны два типа пористости: пористость слоя катализатора (макромасштаб) и пористость частиц катализатора (микромасштаб). Иногда такие модели называют модели двойной пористости.

1.1.1 Уравнения макромасштаба

Перепад давления в слое катализатора описывается с помощью уравнения Эргуна, записанного в частных производных:

$$-\frac{dP}{dx} = \frac{150\mu u}{D_p^2} \cdot \frac{(1 - \varepsilon_b)^2}{\varepsilon_b^3} + \frac{1,75\rho u^2}{D_p} \cdot \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b^3} \quad (1)$$

где P – давление, Па; ε_b – пористость, D_p – диаметр частиц, м; μ – вязкость газа, Па·с; ρ – плотность газа, кг/м³; x – координата длины реактора, м, u – линейная скорость потока газа, м/с.

Перенос вещества на макроуровне вдоль реактора описывается диффузией и конвекцией. Для этого в интерфейсе «Транспорт растворенных веществ» решается следующее уравнение:

$$\nabla(-D_i \nabla c_i + c_i u) = R_i \quad (2)$$

Скорость реакции R зависит, выраженная в моль/(м³·с), зависит от транспорта вещества внутрь частицы катализатора. Молярный поток через поверхность частицы катализатора, умноженный на доступную поверхность частицы в единице объема дает значение скорости:

$$R = (1 - \varepsilon_b) \cdot A_p (N \cdot n) \text{ для } r = r_p \quad (3)$$

где ε_b – пористость слоя катализатора, N – обозначает вектор потока внутри пористой частицы (моль/м²·с), и n – единичный вектор, нормализованный к поверхности частицы. Уравнение справедливо только для поверхности частиц, где независимая переменная r (вводится ниже) равен радиусу частицы r_p . A_p обозначает отношение поверхности частицы к их объему (м²/м³). Этот показатель связан с радиусом частицы как:

$$A_p = \frac{3}{r_p} \quad (4)$$

1.1.2 Уравнения для микромасштаба

Для правильного расчета скорости реакции R , требуется рассчитать массовый баланс для внутренней части гранулы, то есть для микромасштаба. Можно считать, что внутри поры катализатора перенос вещества происходит только за счет диффузии. Если гранулы выбраны сферическими или в безразмерных координатах, то применимо следующее уравнение:

$$\nabla \cdot \left(- \left(\frac{r}{r_p} \right)^2 D_{cp} \nabla c_p \right) + \left(\frac{r}{r_p} \right)^2 R_p = 0, \quad \text{для } 0 < r < 1 \quad (5)$$

где D_{cp} – коэффициент диффузии в частице; c_p – концентрация частицы в частице; R_p – скорость реакции для гетерогенной реакции в частице; r – независимая переменная положения вдоль радиуса частицы, м.

Уравнение 5 реализуется в интерфейсе «Транспорт растворенных веществ» с поправкой на сферические координаты и безразмерный радиус частиц. Граничными условиями являются симметрия в центре частицы и концентрация на поверхности. Последнее описывается равенством $c_p = \varepsilon c$, где c и c_p это концентрации веществ в объеме вещества и внутри частицы соответственно, а ε – пористость катализатора. Концентрация на поверхности частице равна концентрации вне частицы, компенсированной с учетом части объема частицы, которая занята твердым носителем катализатора.

Распределение концентрации внутри частицы дает молярный поток в каждой точке вдоль реактора. Из этого следует, что баланс масс в макромасштабе примет следующий вид:

$$R = (1 - \varepsilon_b) \cdot A_p (-D_{pc} \nabla c_p \cdot n) \quad (6)$$

Данный вид проблемы существует во многих приложениях для моделирования химических процессов и часто решаются с помощью аналитического приближения решения массового баланса к микромасштабу. Подход, используемый в COMSOL, может быть применен для химических реакций со сложным механизмом с участием большого количества частиц.

Внутри поры протекает следующая обратимая гипотетическая реакция:



Кинетика реакции предполагается эквимольной и устанавливается в интерфейсе Химия. Интерфейс автоматически генерирует следующее уравнение скорости реакции:

$$r = k^f c_A c_B - k^r c_C^2 \quad (7)$$

где k – константа скорости ($\text{м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$), где f и r соответственно для прямой и обратной реакций; c_i – концентрация i -го вещества, $\text{моль}/\text{м}^3$. Константа скорости рассчитывается по встроенному уравнению Аррениуса, обратная константа скорости рассчитывается по константе равновесия.

Реакции внутри частицы катализатора добавляются в интерфейсе «Транспорт растворенных веществ» с помощью модуля «Реакции в частице катализатора». Этот модуль имеет предопределенное одномерное измерение, нормированное на радиус частиц ($r_{\text{dim}}/r_{\text{pe}}$). Сетка на дополнительном измерении имеет по умолчанию 10 элементов с кубическим распределением. Если для гранул выбрана сферическая форма, используются следующие уравнения для сферической диффузии/реакций и решаются по радиусу гранулы для всех веществ:

$$4\pi N \left\{ r^2 r_{\text{pe}} \varepsilon_{\text{pe}} \frac{\partial c_{\text{pe},i}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} \left(-r^2 D_{\text{pe},i} \frac{\partial c_{\text{pe},i}}{\partial r} \right) \right\} = r^2 r_{\text{pe}}^2 R_{\text{pe},i} \quad (8)$$

где r – безразмерная радиальная координата, принимающая значения от 0 (центр) до 1 (поверхность частицы); r_{pe} – радиус частицы; N – количество частиц катализатора на единицу объема. Преимущество приведения данного уравнения к одномерному пространству в том, что радиус частицы может быть изменен без изменения геометрии. D_{pe} – коэффициент эффективной диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; $R_{pe,i}$ – скорость реакции i -го компонента, $\text{моль}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$.

Для границы жидкость-гранула сделано предположение о пленочном режиме. Поток массы через поверхность гранула-жидкость внутрь гранулы возможно оценить устойчивостью к переносу масс в объем потока. Устойчивость выражается в единицах коэффициента переноса массы:

$$N_{i,\text{inward}} = h_{D,i}(c_i - c_{pe,i}) \quad (9)$$

где $N_{i,\text{inward}}$ – молярный поток из свободного потока внутрь гранулы, $\text{моль}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$.

Перепад давления в реакторе рассчитывается в интерфейсе «Закон Дарси». Для построения модели использовались исходные данные, приведенные в таблице 1.

Таблица 1 – Исходные данные

Hr	1 [м]	Высота слоя катализатор
Rr	0,2 [м]	Радиус реакционной зоны
ρ_b	0,51 [г/см ³]	Плотность каталитического слоя
ρ_{pe}	0,68 [г/см ³]	Плотность частицы катализатора
ε_b	$1 - \rho_b / \rho_{pe}$	Пористость слоя катализатора
ε_{pe}	0,70 (-)	Пористость частицы катализатора
r_{pe}	0,5 [мм]	Радиус частицы катализатора
$D_{pe,A}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$ [м ² /с]	Коэффициент диффузии внутрь частицы катализатора, вещество А
$D_{pe,B}$	$2 \cdot 10^{-9}$ [м ² /с]	Коэффициент диффузии внутрь частицы катализатора, вещество В
$D_{pe,C}$	$0,5 \cdot 10^{-9}$ [м ² /с]	Коэффициент диффузии внутрь частицы катализатора, вещество С
A	$2 \cdot 10^{-12}$	Предэкспоненциальный множитель
E	75000 [Дж/моль]	Энергия активации

Продолжение таблицы 1

Keq0	1000	Константа равновесия
карра	$1,88 \cdot 10^{-10} \text{ [м}^2\text{]}$	Проницаемость слоя катализатора
CA_in	1 [моль/м ³]	Начальная концентрация вещества А
CB_in	1 [моль/м ³]	Начальная концентрация вещества В
CC_in	0 [моль/м ³]	Начальная концентрация вещества С
DA	$1 \cdot 10^{-8} \text{ [м}^2\text{/с]}$	Коэффициент молекулярной диффузии вещества А
DB	$1,5 \cdot 10^{-8} \text{ [м}^2\text{/с]}$	Коэффициент молекулярной диффузии вещества В
DC	$0,5 \cdot 10^{-8} \text{ [м}^2\text{/с]}$	Коэффициент молекулярной диффузии вещества С
pDarcy	0,4 [атм]	Давление на входе в реактор

Данная модель позволяет получить распределение концентраций веществ в слое и частице катализатора, распределение скорости потока, давления и др. (рисунок 2).

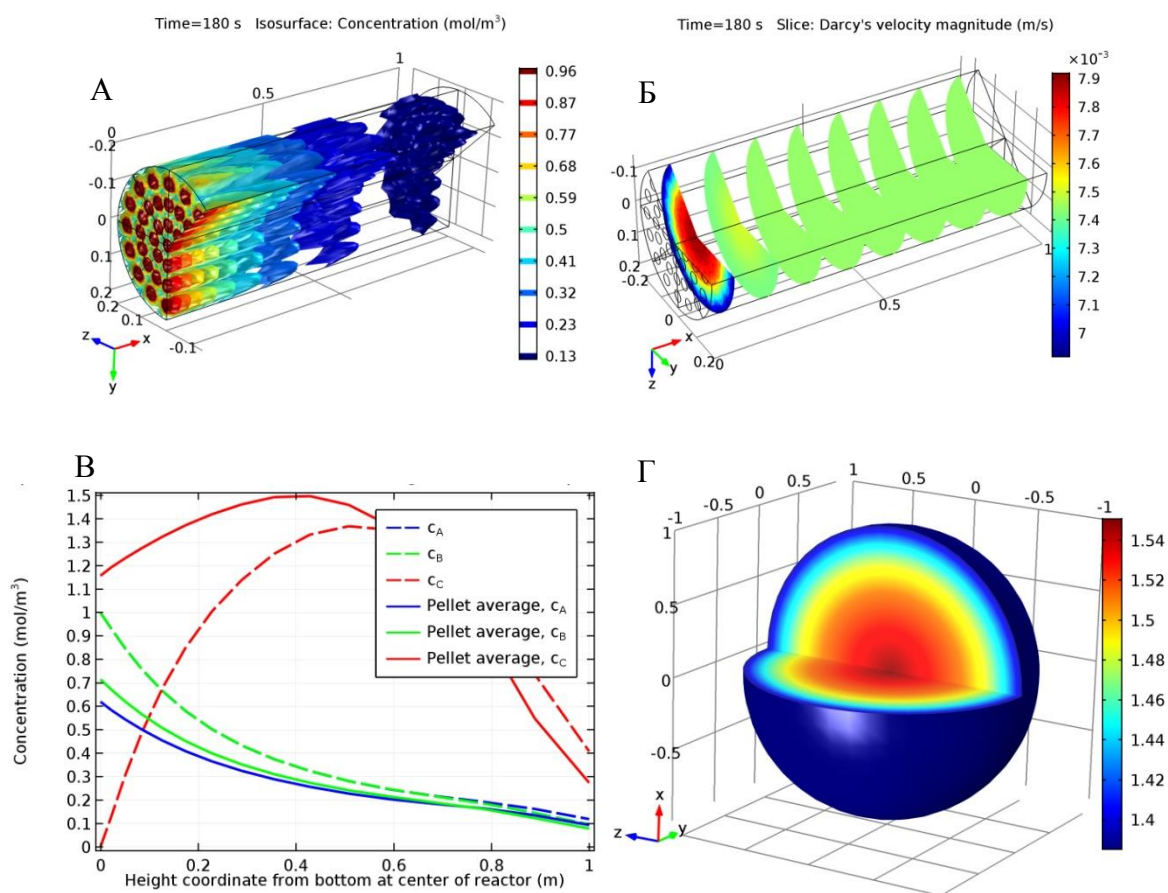


Рисунок 2 – Модель реактора со стационарным слоем катализатора:
 А – изоповерхности концентрации реагента, Б – распределение скорости потока в реакторе, В – средние концентрации веществ в реакторе и гранулах;
 Г – концентрация вещества С внутри гранулы

1.2 Модель реактора парового риформинга

Данный пример показывает работу реактора парового риформинга, используемого в стационарных топливных элементах с водородом. Используется система уравнений для энергии, массы и импульса, которая легко получается с помощью физического интерфейса «Chemical Reaction Engineering».

В топливных элементах блок парового риформинга производит водород. На рисунке 3 показана геометрия такого блока.

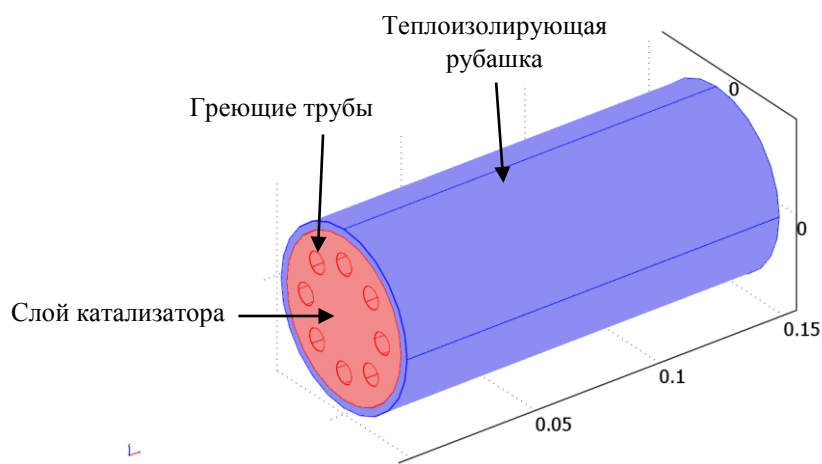


Рисунок 3 – Геометрия реактора парового риформинга

Пропан и пар смешиваются в стехиометрических количествах и подаются в реактор. По трубам, проходящим через реактор, противотоком подается для подогрева газ, нагретый в печи. Наличие симметрии позволяет использовать для расчетов часть реактора (рисунок 4).

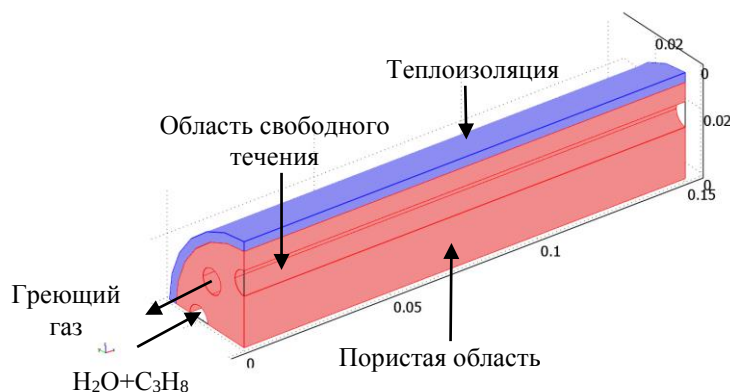
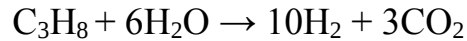


Рисунок 4 – Наличие симметрии позволяет построить $\frac{1}{4}$ часть реактора

Внутри риформера вода реагирует с пропаном с образованием водорода и диоксида углерода:



Согласно экспериментальным данным, данная реакция имеет первый порядок [28]:

$$r = kc_{\text{C}_3\text{H}_8} \quad (10)$$

где $k = A \cdot \exp\left(\frac{E}{R_g T}\right)$, $A=7 \cdot 10^5$ 1/с, $E=83,14$ кДж/моль.

Поток газа через слой катализатора в реакторе описывается законом Дарси:

$$\nabla \cdot \left(\rho \left(-\frac{k}{\eta} \nabla p_{sr} \right) \right) = 0 \quad (11)$$

где ρ – плотность газа, кг/м³; η – вязкость, Па·с, k – проницаемость слоя катализатора, м², и p_{sr} – давление в реакторе, Па. В данном примере уравнение для закона Дарси задается и решается с помощью интерфейса «Закон Дарси».

Перепад давления на входе в реактор и выходе составляет 75 Па. Все остальные границы непроницаемы, что задается условием:

$$-\frac{k}{\eta} \nabla p_{sr} \cdot n = 0 \quad (12)$$

Распределение средней температуры в слое катализатора описывается уравнением:

$$(\rho C_p)_t \frac{\partial T_{sr}}{\partial t} + \nabla \cdot (-k_{sr} \nabla T_{sr}) + (\rho C_p)_f u \cdot \nabla T_{sr} = Q \quad (13)$$

Объемная теплоемкость слоя определяется по формуле:

$$(\rho C_p)_t = \varepsilon(\rho C_p)_f + (1 - \varepsilon)(\rho C_p)_s \quad (14)$$

В приведенных выше уравнениях, индексы f и s обозначают жидкие и твердые фазы соответственно, а ε является объемной долей жидкой фазы. Кроме того, T_{sr} является температурой в К; k_{sr} – рассеяние тепла в реакторе, Вт/(м·К); Q – источник тепла, Вт/м³, u – скорость потока, м/с. Уравнение получено с использованием интерфейса «Перенос тепла в потоке».

Предполагая, что пористая среда является однородной и изотропной, стационарное уравнение примет вид:

$$\nabla \cdot (-k_{sr} \nabla T_{sr}) + (\rho C_p)_t \cdot u \nabla T_{sr} = Q \quad (15)$$

Тепло, выделяющееся во время реакции, рассчитывается по уравнению:

$$Q = \Delta H_r \cdot r \quad (16)$$

где r – скорость химической реакции. Реакция разложения пропана является эндотермичной с тепловым эффектом $\Delta H_r = 4,1 \cdot 10^5$ Дж/моль.

Уравнение 15 также учитывает перенос тепла в теплоизоляционную рубашку. Так как в этой области не происходит каких-либо реакций, описание процесса сводится к уравнению:

$$\nabla \cdot (-k_i \nabla T_{sr}) = 0 \quad (17)$$

где k_i – теплопроводность изолирующего материала, Вт/(м·К).

Температура газа на входе составляет 700 К. На выходе предполагается преобладание конвекционного переноса тепла:

$$n \cdot (-k_{sr} \nabla T_{sr}) = 0 \quad (18)$$

Изменение тепла между слоем катализатора и греющими трубами описывается уравнением:

$$q = h_t (T_{sr} - T) \quad (19)$$

где h_t – коэффициент теплопереноса (Вт/(м²·К)), T – температура в К греющих труб. Перенос тепла от теплоизолирующей рубашки во внешнюю среду описывается уравнением:

$$q = -h_j (T_{sr} - T_{amb}) \quad (20)$$

где h_j – коэффициент теплопереноса теплоизолирующего материала, Вт/(м²·К); T_{amb} – температура окружающей среды, К.

Уравнение баланса массы включает в себя уравнение модели диффузии Максвелла-Стефана и конвекции для стационарного состояния:

$$\nabla \left(\rho \omega_i u - \rho \omega_i \sum_{j=1}^n \tilde{D}_{ij} (\nabla x_j + (x_j - \omega_j) \frac{\nabla p}{p}) - D_i^T \frac{\nabla T}{T} \right) = R_i \quad (21)$$

где ρ – плотность, кг/м³; ω_i – массовая доля i -ой частицы, x_j – молярная доля частицы j ; $\tilde{D}_{ij}$ – коэффициент мультикомпонентной диффузии Фика, м²/с; D_i^T – обобщенный коэффициент тепловой диффузии, кг/(м³·с). Массовый баланс задан и для него найдено решение с помощью интерфейса «Транспорт концентрированных веществ».

Начальная массовая доля пропана задана 0,28. На выходе из реактора используются условия конвекционного потока:

$$n \left(-\rho \omega_i \sum_{j=1}^n \tilde{D}_{ij} (\nabla x_j + (x_j - \omega_i) \frac{\nabla p}{p} - D^T \frac{\nabla T}{T}) \right) = 0 \quad (22)$$

Все другие поверхности заданы как теплоизолирующие или плоскости симметрии.

Поток горячего газа по трубам описывается уравнением Навье-Стокса для слабосжимаемых сред:

$$\rho u \cdot \nabla u = \nabla \cdot [-pI + \eta(\nabla u + (\nabla u)^T) - (2\eta/3) \cdot (\nabla \cdot u)I] \quad (23)$$

$$\nabla \cdot (\rho u) = 0 \quad (24)$$

где ρ – плотность, кг/м³; u – скорость потока, м/с; η – вязкость, кг/(м·с), и p – давление в греющих трубах, Па. В интерфейсе «Ламинарного потока» задается и решается уравнение Навье-Стокса и здесь же модель течения газа по трубам.

Задаются следующие граничные условия:

$$u \cdot n = v_0 \quad inlet$$

$$u = 0 \quad walls$$

$$p = p_{ref} \quad outlet$$

На выходе из реактора вязкостные напряжения игнорируются, а давление устанавливается равным 1 атмосфере.

Данная модель позволяет построить распределение скорости потока внутри реактора, температуры, концентраций веществ и др. (рисунок 5).

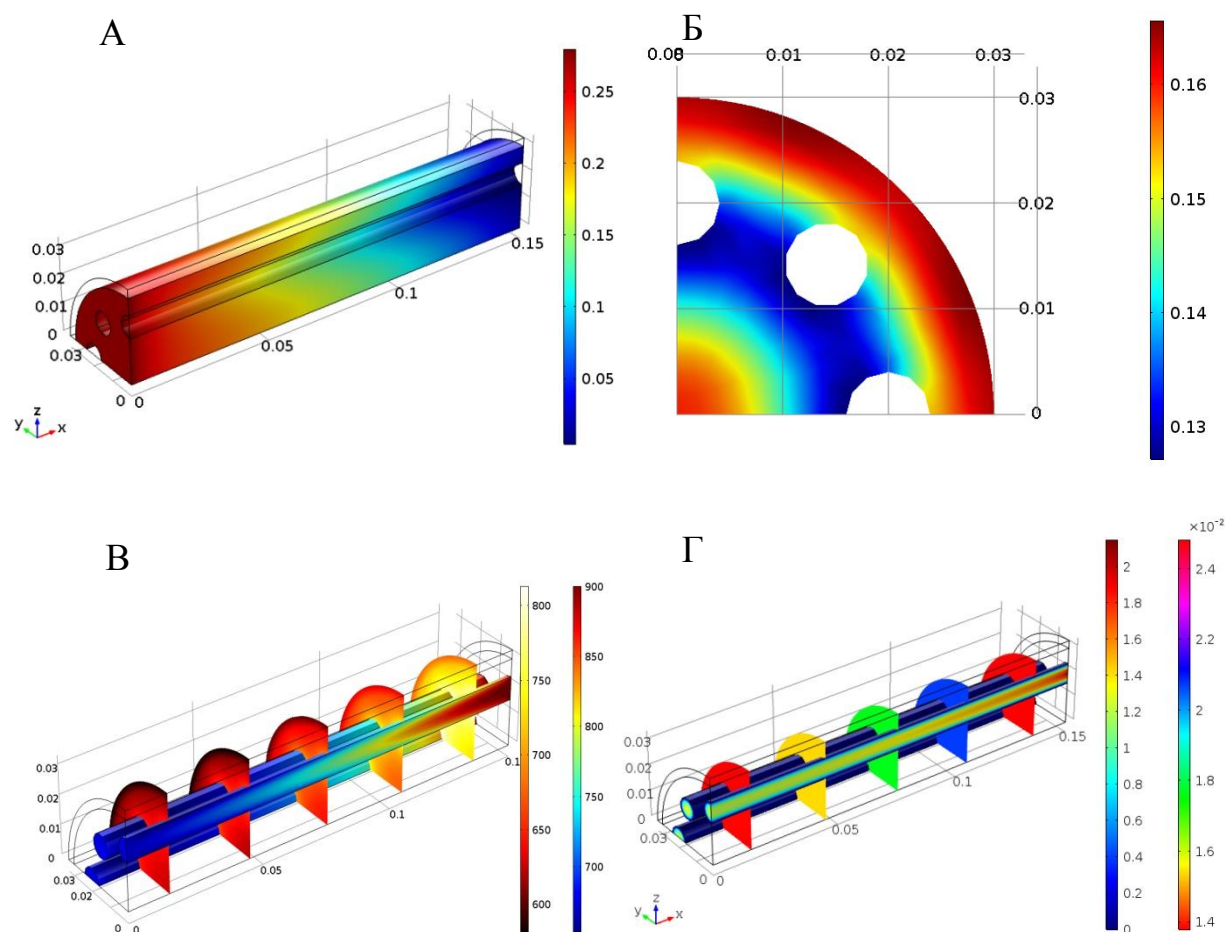


Рисунок 5 – Модель реактора парового риформинга:

А – распределение пропана внутри реактора (массовая доля);

Б – распределение пропана в центральном сечении реактора (массовая доля),

В – распределение температуры (К), Г – распределение скорости (м/с)

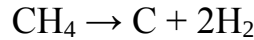
1.3 Модель реактора с отложением углерода при гетерогенном катализе

При переработке углеводородного сырья часто происходит отложение углерода на катализаторе [29, 30]. Это приводит к уменьшению активности катализатора и уменьшению потока, проходящего через слой катализатора.

В данной модели рассматривается процесс разложения метана на водород и твердый углерод. Для построения модели используется интерфейс «Reaction Engineering». Для изучения влияния образования углерода строится два варианта модели. В первом варианте учитывается влияние углерода на активность катализатора. Во втором варианте, для изучения изменения потока метана через

катализатор, учитывается влияние отложений углерода на пористость катализатора.

Метан разлагается на катализаторе состава Ni/Al₂O₃ по следующей химической реакции:



Согласно исследованиям [31], при атмосферном давлении, температуре в диапазоне от 490 до 590 °С и объемному содержанию водорода от 0 до 40%, скорость разложения метана подчиняется уравнению:

$$r = k \cdot \frac{P_{\text{CH}_4} - \frac{P_{\text{H}_2}^2}{K_p}}{(1 + k_H \sqrt{P_{\text{H}_2}})^2} \quad (25)$$

где

$$k = k_0 \cdot \exp\left(20,492 - \frac{104200}{R_g T}\right), \quad (26)$$

$$k_H = \exp\left(\frac{163200}{R_g T} - 22,426\right), \quad (27)$$

$$K_p = 5,088 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{91200}{R_g T}\right) \quad (28)$$

$$k_0 = 2,31 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$$

В модели предполагается изотермическое разложение метана в реакторе идеального смешения постоянного объема. Массовый баланс выражается уравнением:

$$\frac{dc_i}{dt} = R_i \quad (29)$$

где R_i – скорость реакции, моль/(м³·с). Активность катализаторы записывается уравнением:

$$R_i = v_i r_a \quad (30)$$

где v_i – стехиометрический коэффициент. Тогда баланс масс для каждой частицы запишется уравнением:

$$\frac{dc_{\text{CH}_4}}{dt} = -r_a \quad (31)$$

$$\frac{dc_c}{dt} = -ra \quad (32)$$

$$\frac{dc_{c_{H_2}}}{dt} = 2ra \quad (33)$$

Зависимость активности катализатора от времени определяется уравнением:

$$\frac{da}{dt} = -k_a r^2 c_c^a \quad (34)$$

где

$$k_a = k_{a0} \cdot \exp\left(\frac{135600}{R_g} - 32,007\right), \quad (35)$$

$$k_{a0} = 8,32 \cdot 10^6 \text{ (м}^3 \cdot \text{с/моль}^3\text{)} \quad (36)$$

Решение уравнений массового баланса позволяет получить изменение концентрации веществ во времени. Нахождение углерода в твердом состоянии учитывается путем исключения его влияния на физические свойства газовой фазы – давление в реакторе зависит только от содержания метана и водорода.

$$P = R_g T (c_{c_{H_4}} + c_{H_2}) \quad (37)$$

Поток вещества в пустом пространстве описывается с помощью уравнения Навье-Стокса, доступного в интерфейсе «Porous Media Flow»:

$$\rho \frac{\partial}{\partial t} u + \nabla \cdot (-\eta \cdot (\nabla u + (\nabla u)^T) + pI) = -\rho(u \cdot \nabla)u \quad (38)$$

$$\nabla \cdot u = 0 \quad (39)$$

где ρ – плотность, кг/м³; u – скорость, м/с; η – динамическая вязкость, Па·с; p – давление, Па.

Для моделирования потока в пористой области в том же интерфейсе задается уравнение Брикмана:

$$\frac{\rho}{\varepsilon_p} \frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \left(-\frac{\eta}{\varepsilon_p} (\nabla u + (\nabla u)^T) + pI \right) = -\frac{\eta}{k} u \quad (40)$$

$$\nabla \cdot u = 0 \quad (41)$$

где ε_p – пористость, k – проницаемость катализатора, м².

Граничные условия следующие:

1. Поток на входе равен u_0 ;
2. Нет условия трения на стенках;
3. Давление на выходе равно $p=0$.

Движение газа и твердых частиц в реакторе может быть описан с помощью диффузионно-конвекционного баланса масс, который можно задать в интерфейсе «Transport of Diluted Species»

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla c_i + c_i u) = R_i \quad (42)$$

где D_i – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; c_i – концентрация вещества, $\text{моль}/\text{м}^3$.

Использование интерфейса «Transport of Diluted Species» обусловлено тем, что смесь можно рассматривать как раствор водорода в метане. Для уравнения переноса массы заданы следующие граничные условия:

1. Концентрации на входе равны $c_{i,\text{in}}$;
2. На выходе предполагается только конвекционный перенос вещества;
3. На всех других поверхностях перенос вещества отсутствует, либо они являются плоскостями симметрии.

При отложении углерода на катализаторе, содержание газа в слое катализатора уменьшается. Это, в свою очередь, влияет на поток газа через реактор.

Баланс газа и пористости задаются следующим уравнением:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -k_{por} \cdot \frac{\varepsilon r M_C}{\rho_{soot}} \quad (43)$$

где k_{por} – константа; M_C – молярная масса углерода, $\text{кг}/\text{моль}$; ρ_{soot} – плотность отлагающегося углерода, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Это уравнение может быть задано в интерфейсе обыкновенных дифференциальных уравнений или частных дифференциальных уравнений. В результате решения будет получено распределение пористости по всему слою катализатора в реакторе. Начальная пористость катализатора задана $\varepsilon=0,4$. Пористость катализатора связана с его проницаемостью уравнением [32]:

$$k = k_0 \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \right)^{3,55} \quad (44)$$

Таким образом, баланс пор оказывается связанным с балансом массы и импульса в реакционной системе.

На рисунке 6 показано изменение во времени концентрации метана, водорода и отлагающегося углерода на катализаторе с учетом и без учета деактивации катализатора. Скорость разложения метана без учета деактивации выше.

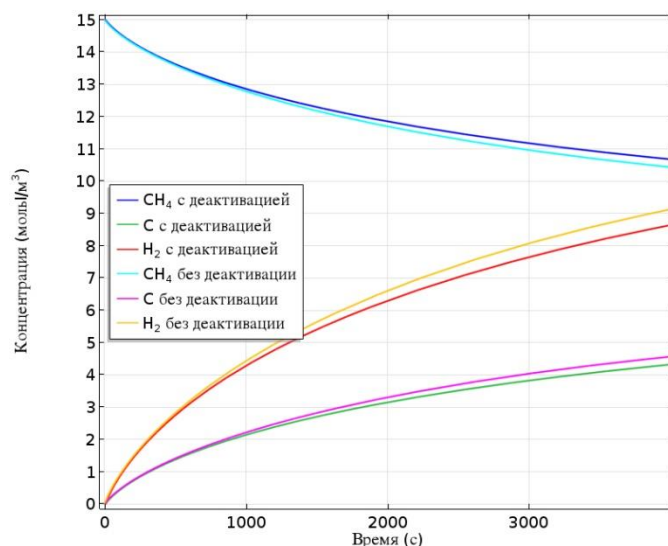


Рисунок 6 – Зависимость концентрации метана, водорода и углерода от времени с учетом деактивации и без учета деактивации

На рисунке 7 показана дезактивация катализатора во время разложения метана. Вначале процесса активность катализатора уменьшается более резко.

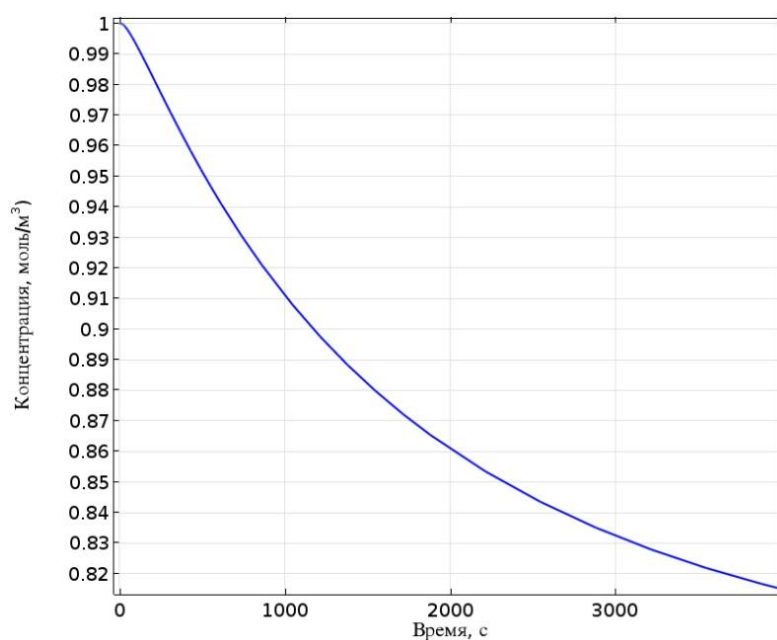


Рисунок 7 – Изменение активности катализатора во времени

На рисунке показан двухмерный профиль скорости без учета влияния отложений углерода на пористость катализатора (Интерфейс «Free and Porous Media Flow» рассчитан для стационарного состояния). Скорость газа в свободной области составляет 0,45 мм/с и уменьшается до 0,30 мм/с в пористой области (рисунок 8).

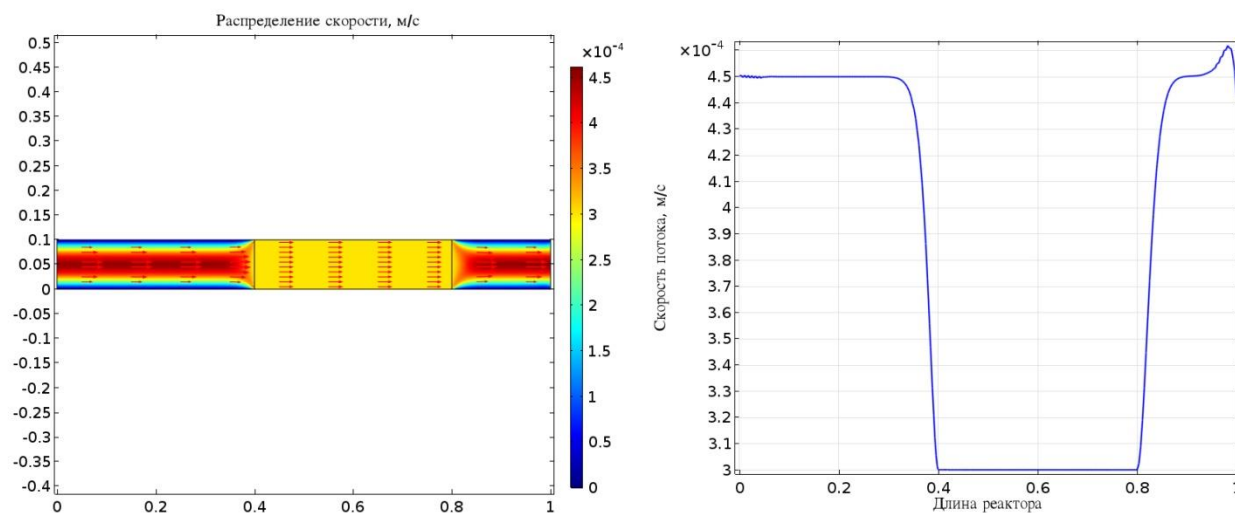


Рисунок 8 – Распределение скорости в реакторе для стационарного состояния (слева –двухмерный профиль реакции, справа – скорость потока по центральной линии реактора)

На рисунке 9 показано падение давления в слое катализатора.

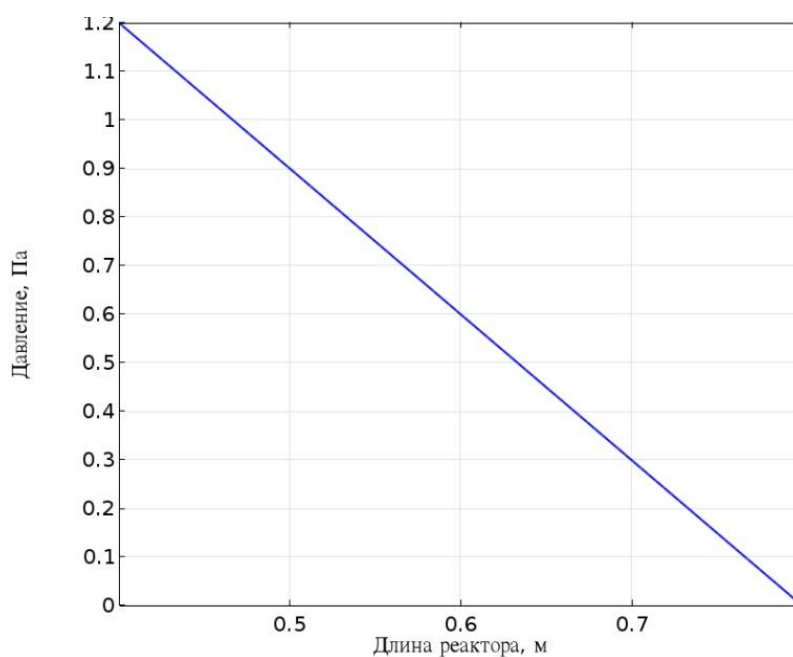


Рисунок 9 – Падение давления в слое катализатора

Для учета влияния отложения кокса на проницаемость слоя катализатора были объединены в модель интерфейсы «Chemistry», «Transport of Diluted Species», «Free and Porous Media Flow», «ODEs» и «DAEs». В данной модели реакционный газ проходит через слой катализатора, чья проницаемость связана с его пористостью, как описано уравнениями выше. Данная модель решена на основе результатов, полученных для стационарного состояния интерфейса «Free and Porous Media Flow» с первоначальными значениями.

На рисунке 10 показано изменение концентрации по центру реактора для различных времен. При времени 4000 с концентрация метана и водорода на выходе из реактора составляют соответственно 12,5 и 5 моль/м³.

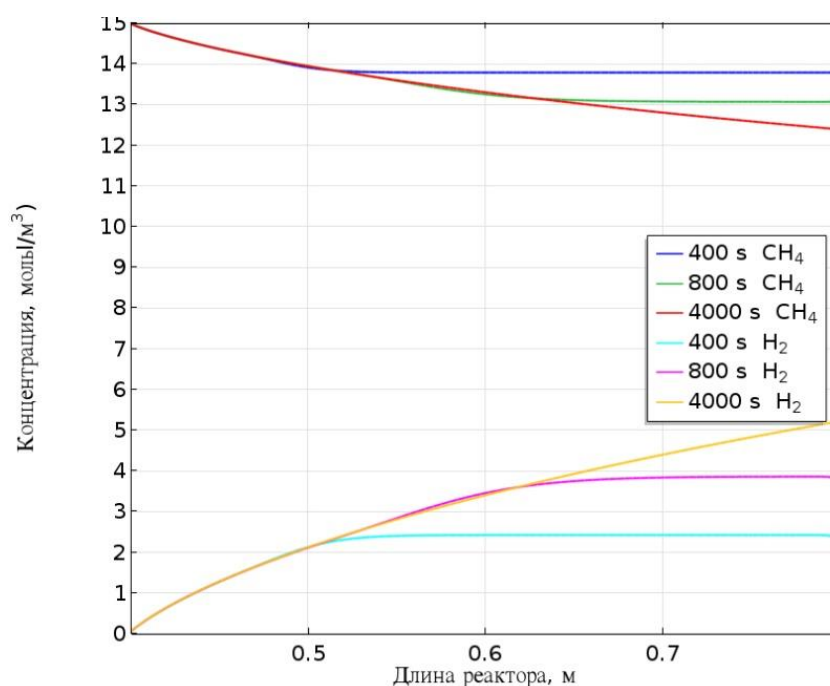


Рисунок 10 – Распределение концентрации метана и водорода по центру реактора для различного времени процесса

На рисунке 11 показано влияние отложений углерода на пористость катализатора.

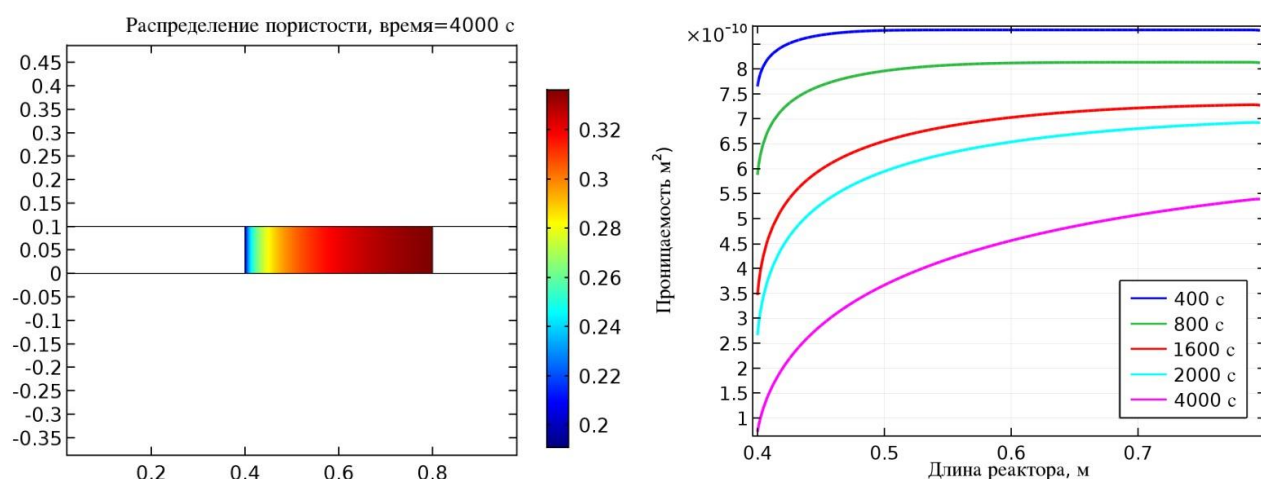


Рисунок 11 – Распределение пористости в слое катализатора в реакторе для времени 4000 с (слева) и зависимость пористости от времени для центра реактора (справа) для различных времен

На рисунке 12 показано изменение давления по длине реактора. При учете влияния отложений наблюдается более резкий перепад давления в слое катализатора.

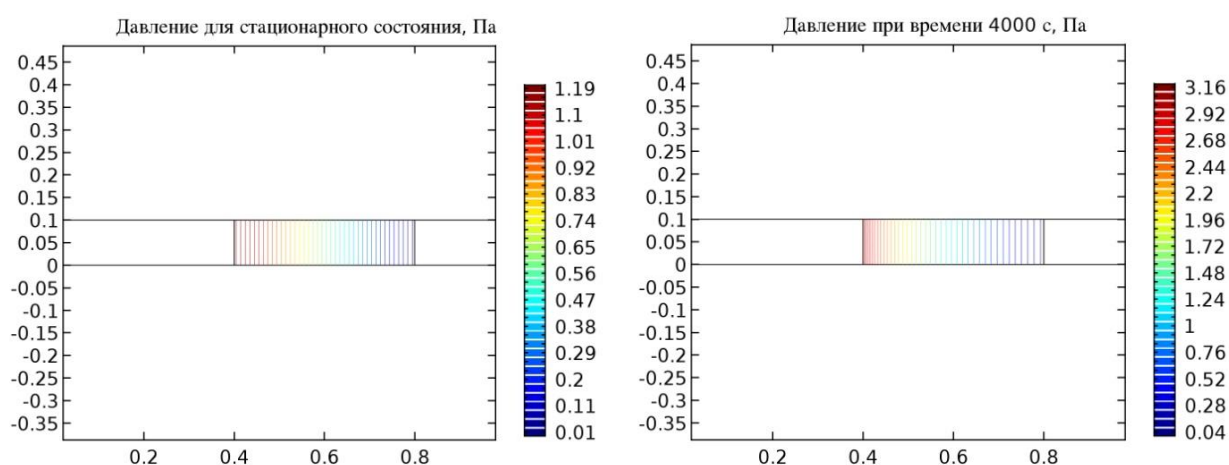


Рисунок 12 – Распределение давления без учета влияния отложений углерода на пористость катализатора (слева) и с учетом влияния (справа)

2 Исходные данные для модели реакционной зоны реактора гидроочистки

2.1 Построение геометрической модели реакционной зоны, параметры катализатора

Ориентировочные размеры реактора были взяты из регламента установки гидроочистки дизельных и керосиновых фракций ЛГ-24/7.

Согласно регламенту, высота и диаметр реактора гидроочистки составляют соответственно 8930 и 2800 мм. Для упрощения построения геометрии реакционной зоны в программном пакете COMSOL, высота и диаметр реакционной зоны заданы соответственно 8000 и 2800 мм.

Не учитывая детального строения реактора, в первом приближении реакционную зону можно рассматривать как цилиндр. Использование симметричности моделируемого объекта позволяет значительно сократить время, затрачиваемое на расчет модели.

Программный пакет Comsol позволяет создавать модели различной размерности. При построении геометрии реакционной зоны была создана трехмерная модель.

В регламенте установки не приводится детального описания распределительной тарелки. Было сделано допущение, что распределительная тарелка содержит 81 отверстие диаметром 10 см.

Для построения геометрии распределительного устройства использовался отдельный рабочий план (рисунок 13), расположенный в плоскости XY. Координата по оси Z рабочего плана $z=0$ м. Используя при дальнейших расчетах радиальную симметричность реакционной зоны, достаточно создать некоторую часть распределительной тарелки. В данном случае создана 1/8 часть распределительной тарелки. На рисунке 13 справа синим цветом отмечены фигуры, заданные в программе в качестве впускных отверстий.

В сечении XY также был создан рабочий план для построения плоскости вывода реакционной смеси, которая представляет собой сектор круга с диаметром 2,8 м. Координата по оси Z для рабочего плана плоскости вывода $z = -8$ м.

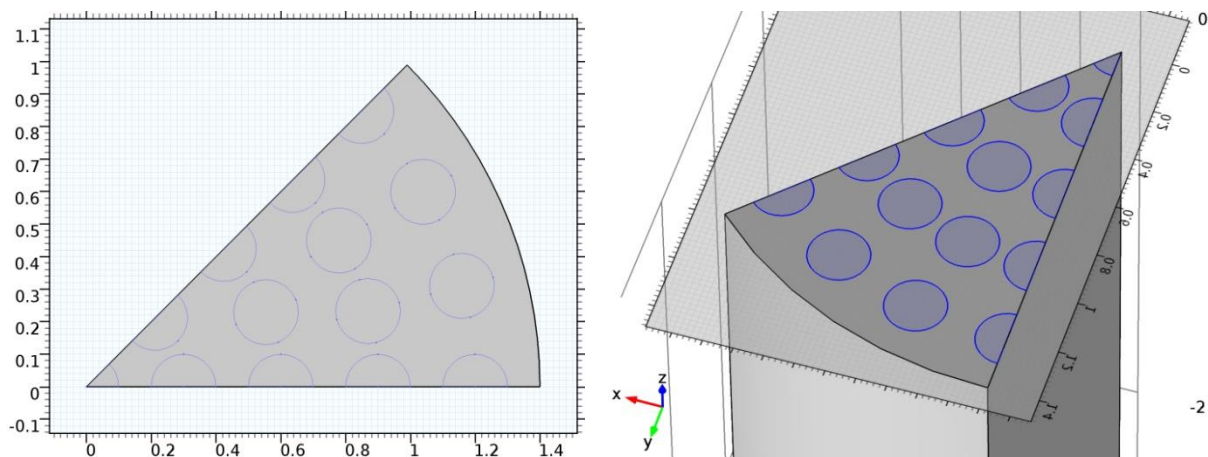


Рисунок 13 – Рабочий план распределительного устройства на плоскости (слева) и объемный вид (справа)

Завершенная геометрическая модель была получена объединением распределительной тарелки и сектора вывода реакционной смеси (рисунок 14). На рисунке 14 синим цветом отмечены плоскости симметрии, используемые в программе для аппроксимации полученных результатов.

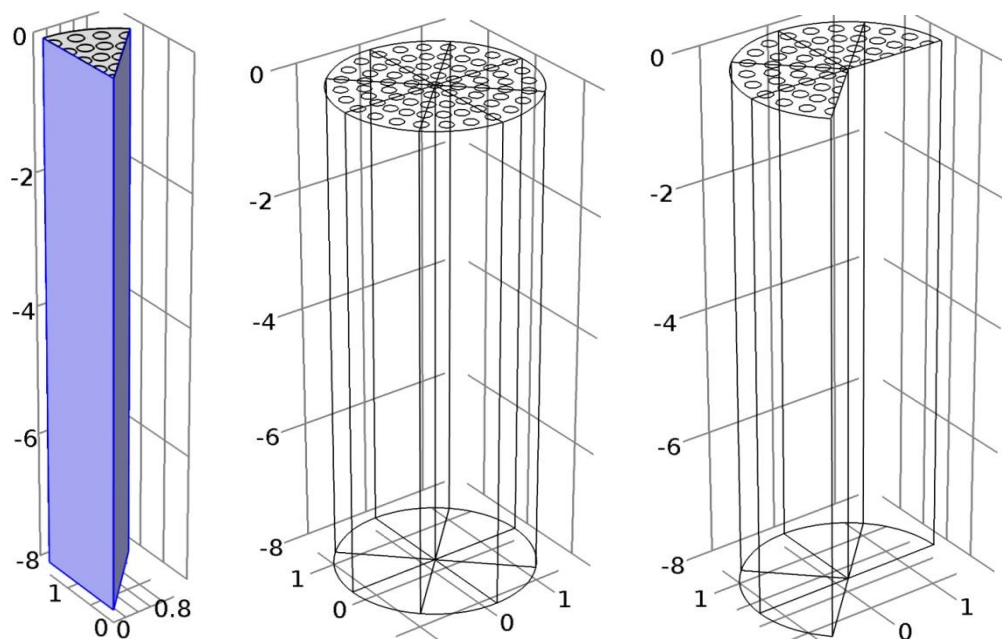


Рисунок 14 – Геометрическая модель реактора: слева – исходный сектор реактора, по центру – целый реактор, справа – объединение пяти секторов

В качестве параметров катализатора в интерфейс «Transport of Diluted Species» в модуле «Reactive Pellet bed» были введены следующие параметры катализатора: плотность слоя катализатора 650 кг/м^3 , плотность гранул катализатора 850 кг/м^3 , пористость гранул 0,7, приведенный сферический радиус гранулы $1,72 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, проницаемость каталитического слоя $1,88 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2$.

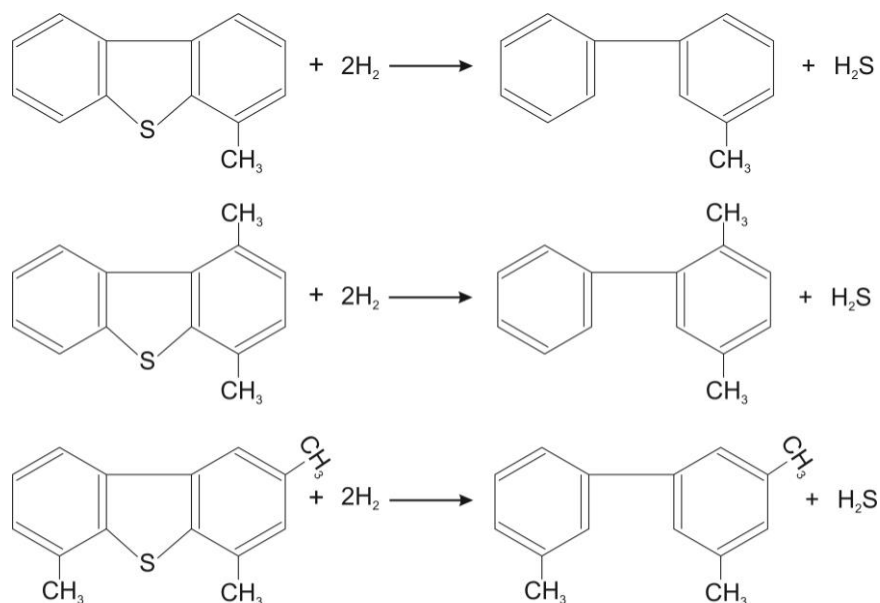
2.2 Кинетические параметры

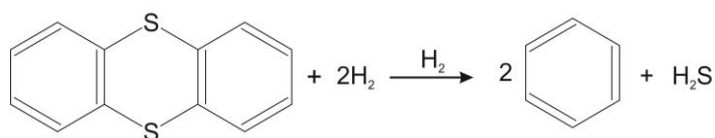
Значения энергий активаций, предэкспоненциальных множителей и начальных концентраций взяты из [33] (таблица 2).

Таблица 2 – Начальные концентрации и кинетические параметры веществ

Вещество	C_0 , ppmw	E_a , кДж/моль	Константа скорости (ч^{-1}) при температуре:			k_0 , ч^{-1}
			320 °C	340 °C	360 °C	
4-МДБТ	137,6	87,6	2,90	2,57	3,05	$7,56 \cdot 10^7$
Тиантрен	104,4	96,7	4,07	7,72	—	$1,35 \cdot 10^9$
1,4-ДМДБТ	70,0	53,5	2,92	3,54	5,81	$1,52 \cdot 10^5$
2,4,6-ТМДБТ	35,2	66,4	3,65	4,54	7,2	$1,62 \cdot 10^5$

Кинетические параметры были рассчитаны в предположении псевдопервого порядка реакций. Исходя из этого, в модели заложены следующие химические реакции:





Энергии активации и предэкспоненциальные множители были введены в интерфейс «Параметры».

2.3 Расчет состава газосырьевой смеси

Примем, что на один кубический метр жидкой дизельной фракции подается 300 нормальных кубических метров водородсодержащего газа. Концентрацию водорода в ВСГ примем равной 93%. Будем считать, что при нагревании происходит полное испарение дизельной фракции. Температуру и давление в реакторе примем равными соответственно 613 К и 4 МПа.

По уравнению Клапейрона-Менделеева рассчитаем объем, который займет пар при полном испарении 1 м³ жидкого дизельного топлива. Среднюю молекулярную массу дизельной фракции примем равной 225 г/моль, среднюю плотность дизельной фракции примем равной 860 кг/м³.

Масса 1 м³ жидкой дизельной фракции составит 860 кг. Количество вещества в 1 м³ жидкой дизельной фракции составит:

$$\nu(\text{диз.фр.}) = 860 / 225 = 3822,2 \text{ моль}$$

Тогда объем, занимаемый этим количеством молей при температуре 613 К и давлении 4 МПа будет равняться:

$$V = 3822,2 \cdot 8,31 \cdot 613 / (4 \cdot 10^6) = 4,87 \text{ м}^3$$

Найдем количество вещества водорода в 300 нм³ по формуле:

$$\nu(\text{H}_2) = w(\text{H}_2) \cdot V(\text{ВСГ}) / V_m \quad (45)$$

где $w(\text{H}_2)$ – объемная доля водорода в ВСГ; $V(\text{ВСГ})$ – объем ВСГ, подаваемый на 1 м³ жидкой дизельной фракции, нм³; V_m – объем одного моля при н.у., равный 22,4 л.

$$\nu(\text{H}_2) = 0,93 \cdot 300 \cdot 106 / 22,4 = 12455 \text{ моль.}$$

Данное количество молей при температуре 613 К и давлении 4 МПа будет занимать объем:

$$V=12455 \cdot 8,31 \cdot 613 / (4 \cdot 106) = 17,1 \text{ м}^3$$

Суммарный объем газосырьевой смеси при условиях процесса будет равняться:

$$V_{sum} = 4,87 + 17,1 = 21,97 \text{ м}^3$$

Концентрация водорода в газосырьевой смеси при условиях процесса будет равняться:

$$C(H_2) = 12455 / 21,97 = 567 \text{ моль/м}^3$$

Концентрация молей дизельной фракции в газосырьевой смеси при условиях процесса составит:

$$C(\text{диз.фр.}) = 3822,2 / 21,97 = 174 \text{ моль/м}^3$$

Концентрации водорода и дизельной фракции были заданы в качестве начальных концентраций на входе в реактор в интерфейсе программы «Transport of Diluted Species» в модуле «Inflow». Дизельная фракция задана как инертное вещество, не вступающее в реакции. В данный модуль также введены начальные значения сераорганических соединений.

Согласно [33], содержание дизельной фракции до гидроочистки 4-метилдибензотиофена составляет 137,6 ppmw, тиантрена – 104,4 ppmw, 1,4-диметилдибензотиофена – 70,0 ppmw, 2,4,6-триметилдибензотиофена – 35,2 ppmw.

Пересчитаем эти концентрации на газосырьевую смесь в условиях проведения гидроочистки по формуле:

$$C_{B-BA} = \frac{V_{B-BA}}{V_{sum}} = \frac{\rho_{ДФ} \cdot V_{ДФ} \cdot C_{B-BA}^{ppmw} \cdot 10^{-6}}{V_{sum} \cdot M_S} \quad (46)$$

где $\rho_{ДФ}$ – плотность жидкой дизельной фракции, $V_{ДФ}$ – объем жидкой дизельной фракции, равный 1 м³, C_{B-BA}^{ppmw} – концентрация соединения в ppmw, M_S – молярная масса серы.

Концентрация 4-метилдибензотиофена, 1,4-диметилдибензотиофена, 2,4,6-триметилдибензотиофена и тиантрена после смешения дизельной фракцией с ВСГ и нагрева до 613 К при 4 МПа составит:

$$C_{4-МДБТ} = \frac{860 \cdot 1 \cdot 137,6 \cdot 10^{-6}}{21,97 \cdot 0,032} = 0,17 \text{ моль/м}^3$$

$$C_{2,4-ДМДБТ} = \frac{860 \cdot 1 \cdot 78,1 \cdot 10^{-6}}{21,97 \cdot 0,032} = 0,096 \text{ моль/м}^3$$

$$C_{2,4,6-ТМДБТ} = \frac{860 \cdot 1 \cdot 35,2 \cdot 10^{-6}}{21,97 \cdot 0,032} = 0,043 \text{ моль/м}^3$$

$$C_{ТНТ} = \frac{860 \cdot 1 \cdot 104,4 \cdot 10^{-6}}{21,97 \cdot 0,032} = 0,13 \text{ моль/м}^3$$

2.4 Расчет коэффициентов диффузии

Коэффициент молекулярной диффузии рассчитывается по формуле:

$$D = \frac{1}{3} \bar{u} \lambda \quad (47)$$

где $\bar{u}$ – средняя скорость молекул, м/с; λ – длина свободного пробега, м.

Средняя скорость рассчитывается по формуле:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (48)$$

где R – газовая постоянная; T – температура, К; M – молекулярная масса.

Длина свободного пробега рассчитывается по формуле:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi N \sigma^2} \quad (49)$$

где N – количество молекул в 1 м³, σ^2 – диаметр молекул. Для всех веществ диаметр молекул принят равным $4,5 \cdot 10^{-10}$ м. Количество молекул в 1 м³ найдем по уравнению Клапейрона-Менделеева:

$$N = N_A \cdot \frac{pV}{RT} \quad (50)$$

где N_A – постоянная Авогадро.

$$N = 6 \cdot 10^{23} \cdot \frac{4 \cdot 10^6 \cdot 1}{8,31 \cdot 613} = 4,71 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$$

Найдем длину свободного пробега:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot 3,14 \cdot 4,71 \cdot 10^{26} \cdot (4,5 \cdot 10^{-10})^2} = 2,36 \cdot 10^{-9} \text{ м}^{-3}$$

Эффективный коэффициент диффузии рассчитаем по формуле [34]:

$$D_{\text{эфф}} = \frac{\theta}{\delta} \frac{2}{3} r \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (51)$$

где θ – доля свободного объема зерна катализатора, δ – коэффициент извилистости пор, r – радиус пор. Для катализатора ГДК-202 данные не найдены, поэтому доля свободного объема пор принята равной $\theta = 0,6$, коэффициент извилистости пор $\delta = 2$, радиус пор $r = 3$ нм.

Значения коэффициентов диффузии приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Коэффициенты диффузии при температуре 613 К и 4 МПа

Вещество	М, г/моль	$\bar{u}$, м/с	D, м ² /с	D _{эфф} , м ² /с
H ₂	2	2547,4	2,01·10 ⁻⁶	1,53·10 ⁻⁶
4-МДБТ	198	256,0	2,01·10 ⁻⁷	1,54·10 ⁻⁷
1,4-ДМДБТ	212	247,4	1,95·10 ⁻⁷	1,48·10 ⁻⁷
2,4,6-ТМДБТ	226	240,2	1,89·10 ⁻⁷	1,44·10 ⁻⁷
Тиантрен	216	245,1	1,93·10 ⁻⁷	1,47·10 ⁻⁷
Продукты				
H ₂ S	34	617,8	4,87·10 ⁻⁷	3,71·10 ⁻⁷
3-фенилтолуол	166	277,8	2,19·10 ⁻⁷	1,66·10 ⁻⁷
1,4-диметил- 3-фенилбензол	182	267,1	2,10·10 ⁻⁷	1,60·10 ⁻⁷
1,3-диметил- 5-(3-метилфенил)бензол	195	258,1	2,03·10 ⁻⁷	1,55·10 ⁻⁷
бензол	78	408,0	3,21·10 ⁻⁷	2,45·10 ⁻⁷

В программу коэффициенты диффузии, средняя скорость и средняя длина пробега введены в виде уравнений 47-51. При изменении температуры и давления происходит автоматический перерасчет коэффициентов диффузии. Переменные, обозначающие коэффициенты диффузии, были введены в интерфейс «Transport of diluted species».

2.5 Расчет линейной скорости ввода газосырьевой смеси

Для моделирования движения веществ через пористое вещество в программном пакете COMSOL можно использовать интерфейс Darcy's Law. В данном интерфейсе необходимо ввести линейную скорость ввода газосырьевой смеси.

Согласно данным мониторинга установки ЛГ-24/7, средняя объемная скорость подачи сырья составляет примерно 1 ч^{-1} . Объем катализатора рассчитывается по формуле:

$$V_{кат} = h \cdot \pi \cdot r^2 \quad (52)$$

где h – высота реакционной зоны, r – радиус реакционной зоны.

$$V_{кат} = 8,314 \cdot 1,42 = 49,2 \text{ м}^3 \quad (53)$$

Следовательно, при объемной скорости 1 ч^{-1} на объем катализатора 50 м^3 должно подаваться $v = 50 \text{ м}^3/\text{ч}$ газосырьевой смеси.

Линейную скорость подачи сырья рассчитаем по формуле:

$$V_l = v/S \quad (54)$$

где S – площадь сечений, через которые вводится газосырьевая смесь.

Распределительная тарелка содержит 81 отверстие, диаметром $d = 10 \text{ см}$. Общая площадь входных отверстий равна:

$$S = 81 \cdot 3,14 \cdot (5 \cdot 10^{-2})^2 = 0,64 \text{ м}^2$$

Тогда линейная скорость составит:

$$V_l = 50/0,64 = 78,6 \text{ м/ч} = 0,022 \text{ м/с}$$

Все исходные данные и формулы введены в модель в модуле Parameters. Переменная линейной скорости введена в интерфейс «Darcy's Law».

2.6 Расчет энтальпии, оценка вероятности протекания реакций

Наиболее распространенными полуэмпирическими методами расчета стандартных энтальпий и энтропий являются метод составляющих связей, метод Бенсона и др., метод Вермы-Дорэсвейми, метод Франклина и метод Андерсона-

Байерона-Ватсона. Как отмечает Рид Р. [35], наиболее точным методом из перечисленных является метод Бенсона.

Метод Бенсона использует групповые составляющие и применим для расчета $C_p^\circ, H_{298}^\circ, S_{298}^\circ$ соединений. Значения составляющих приводятся только для атомов, валентность которых больше единицы. Для каждой группы дается ключевой атом со специальным обозначением, характеризующим другие, связанные с ключевым атомом. Например, группа $C-(C)(H)_3$ рассматривается как углеродный атом, связанный с другим углеродным атомом и тремя атомами водорода. Рассматриваемая молекула разбивается на подобные группы. Каждой группе Бенсон определяет определенный вклад в энтальпию, энтропию и теплоемкость молекулы. Если одна группировка встречается в молекуле n раз, то ее составляющая термодинамической характеристики умножается на n .

Зная стандартное значение энтальпии, Рид Р. предлагает рассчитывать энтальпию для температуры T по следующей формуле:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT \approx \Delta H_{298}^\circ + \Delta C_p \quad (55)$$

где ΔC_p° – разность между теплоемкостями соединения и элементов, из которых оно состоит, причем каждый элемент находится в своем стандартном состоянии и теплоемкость каждого умножается на соответствующий стехиометрический коэффициент.

Энтропию для температуры T можно рассчитать по формуле:

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ(T) d \ln T \approx \Delta S_{298}^\circ + \ln(\Delta C_p^\circ) \quad (56)$$

где $\Delta C_p^\circ(T)$ – значение теплоемкости для температуры T .

Молекулы 4-МДБТ, 1,4-ДМДБТ, 2,4,6-ТМДБТ, тиантрена и продуктов их реакций с водородом можно разбить на шесть составляющих группировок (таблица 4).

Таблица 4 – Расчет термодинамических характеристик по методу Бенсона [35]

Тип связи	ΔH°_{298} кДж/моль	ΔS°_{298} Дж/(моль·К)	C_p^{600} , Дж/(моль·К)
Cb-(H)	13,8	48,3	26,4
Cb-(Cb)	20,8	-36,2	22,1
Cb-(S)	-7,5	42,7	27,7
S-(Cb) ₂	108,5	–	11,5
Cb-(C)	23,1	-32,2	17,4
C-(Cb)(H ₃)	-42,2	127,4	45,2
Соединение	Количество связей в молекуле		
4-МДБТ	7·Cb-(H) + 2·Cb-(Cb) + 2·Cb-(S) + S-(Cb) ₂ + Cb-(C) + C-(Cb)(H ₃)		
1,4-ДМДБТ	6·Cb-(H) + 2·Cb-(Cb) + 2·Cb-(S) + S-(Cb) ₂ + 2·Cb-(C) + 2·C-(Cb)(H ₃)		
2,4,6-ТМДБТ	5·Cb-(H) + 2·Cb-(Cb) + 2·Cb-(S) + S-(Cb) ₂ + 3·Cb-(C) + 3·C-(Cb)(H ₃)		
Тиантрен	8·Cb-(H) + 4·Cb-(S) + 2·S-(Cb) ₂		
1-метил-3-фенилбензол	9·Cb-(H) + 2·Cb-(Cb) + Cb-(C) + C-(Cb)(H ₃)		
1,4-диметил-6-бензилбензол	8·Cb-(H) + 2·Cb-(Cb) + 2·Cb-(C) + 2·C-(Cb)(H ₃)		
1,3-диметил-5-бензилбензол	7·Cb-(H) + 2·Cb-(Cb) + 3·Cb-(C) + 3·C-(Cb)(H ₃)		
бензол	6·Cb-(H)		
Тип связи	ΔH°_{298} кДж/моль	ΔS°_{298} Дж/(моль·К)	C_p^{600} , Дж/(моль·К)
4-МДБТ	212,6	446,4	358,3
1,4-ДМБТ	179,7	493,3	394,5
2,4,6-ТМДБТ	146,7	540,2	430,7
Тиантрен	297,5	557,4	344,8
1-метил-3-фенилбензол	146,9	457,6	344,3
1,4-диметил-3-фенилбензол	113,9	504,5	380,5
1,3-диметил-5-(3-метилфенил)бензол	80,9	551,4	416,7
бензол	83,0	289,9	158,4

По формулам (55) и (56) были пересчитаны значения энтальпии и энтропии для температуры 600 К.

Таблица 5 – Термодинамические характеристики веществ при 600 К

Вещество	Энтальпия, кДж/моль	Энтропия, Дж/(моль·К)	Энергия Гиббса, кДж/моль
4-МДБТ	212,8	451,5	-58,1
1,4-ДМБТ	179,8	498,5	-119,2
2,4,6-ТМДБТ	146,9	545,4	-180,4
Тиантрен	297,6	562,5	-39,8
1-метил-3-фенилбензол	147,0	462,6	-130,6
1,4-диметил-3-фенилбензол	114,1	509,6	-191,7
1,3-диметил-5-(3-метилфенил)бензол	81,1	556,6	-252,8
бензол	83,0	294,2	-93,5

Энергия Гиббса была рассчитана по формуле:

$$\Delta G_{600}^{\circ} = \Delta H_{600}^{\circ} - T\Delta S_{600}^{\circ} \quad (57)$$

Для всех реакций энергия Гиббса отрицательна – протекание реакций ВОЗМОЖНО.

3 Результаты построения модели

В результате проведенных расчетов построены трехмерные модели распределения концентраций веществ для различных промежутков времени (рисунок 15).

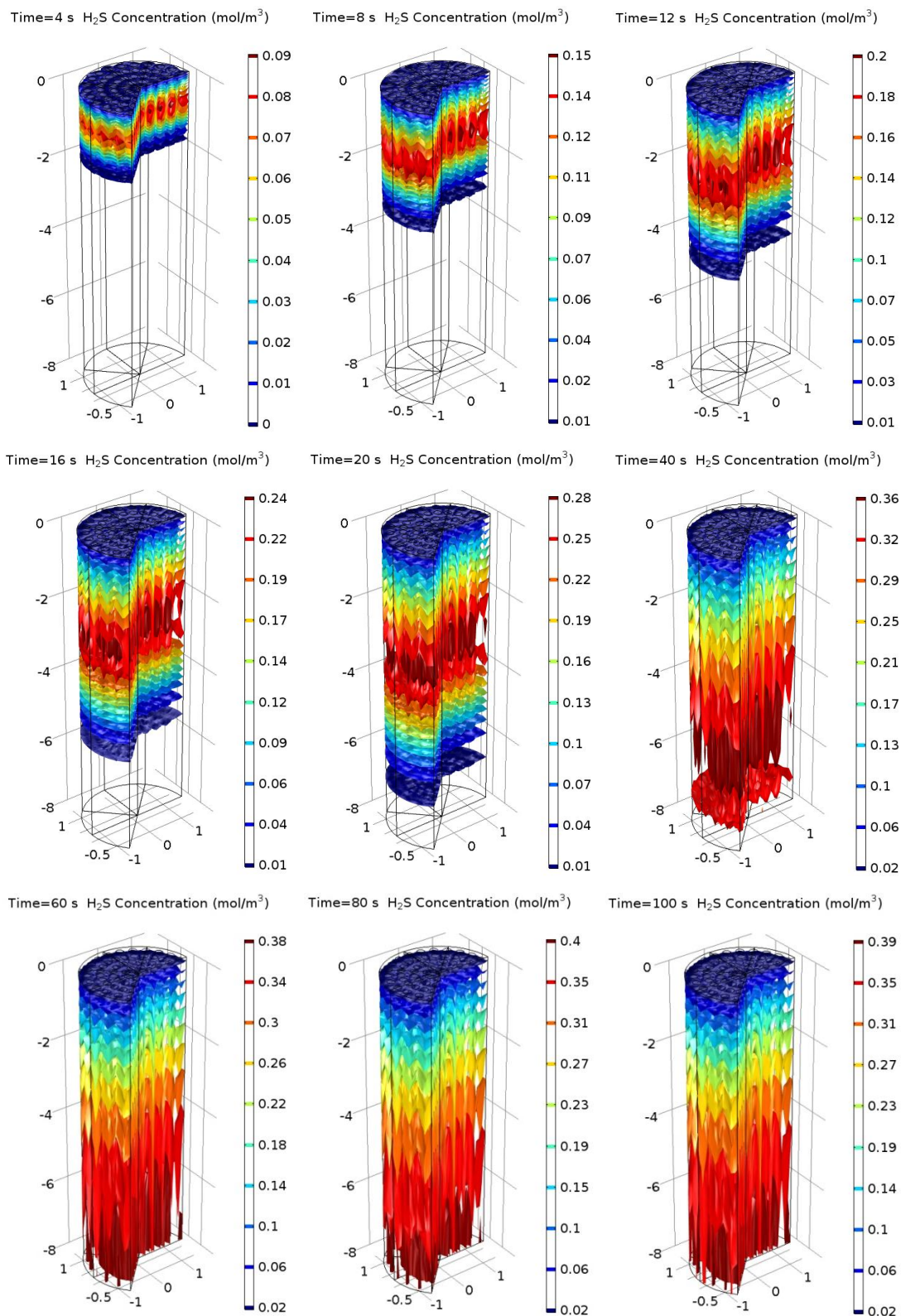


Рисунок 15 – Изоповерхности концентраций сероводорода

Концентрация метилдибензотиофена при заданных параметрах резко падает вначале реактора (рисунок 16).

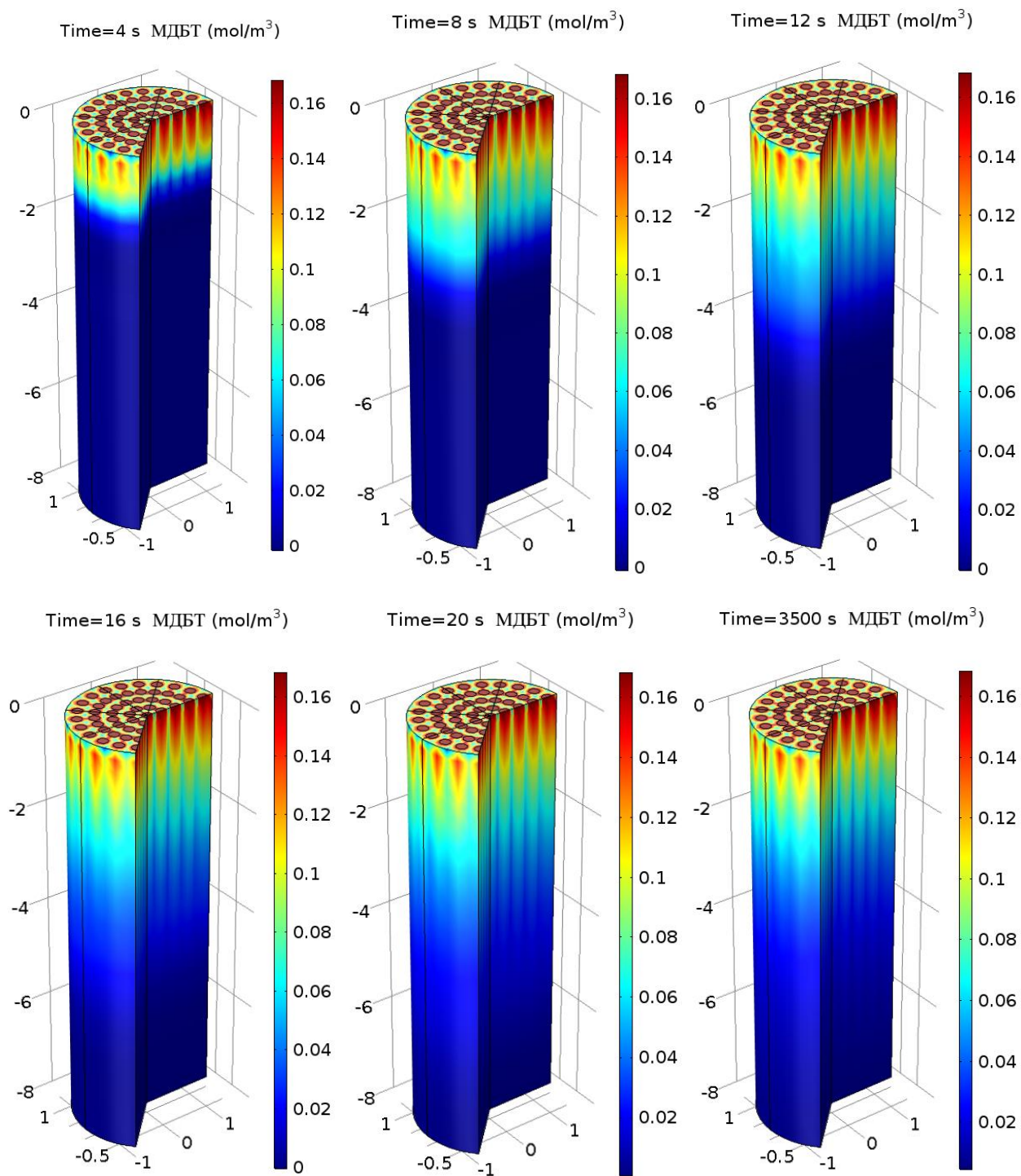


Рисунок 16 – Распределение концентраций метилдибензотиофена для различных промежутков времени

На рисунке 17 показано образование и продвижение по реактору 3-фенилтолула, образующегося при десульфуризации метилдибензотиофена.

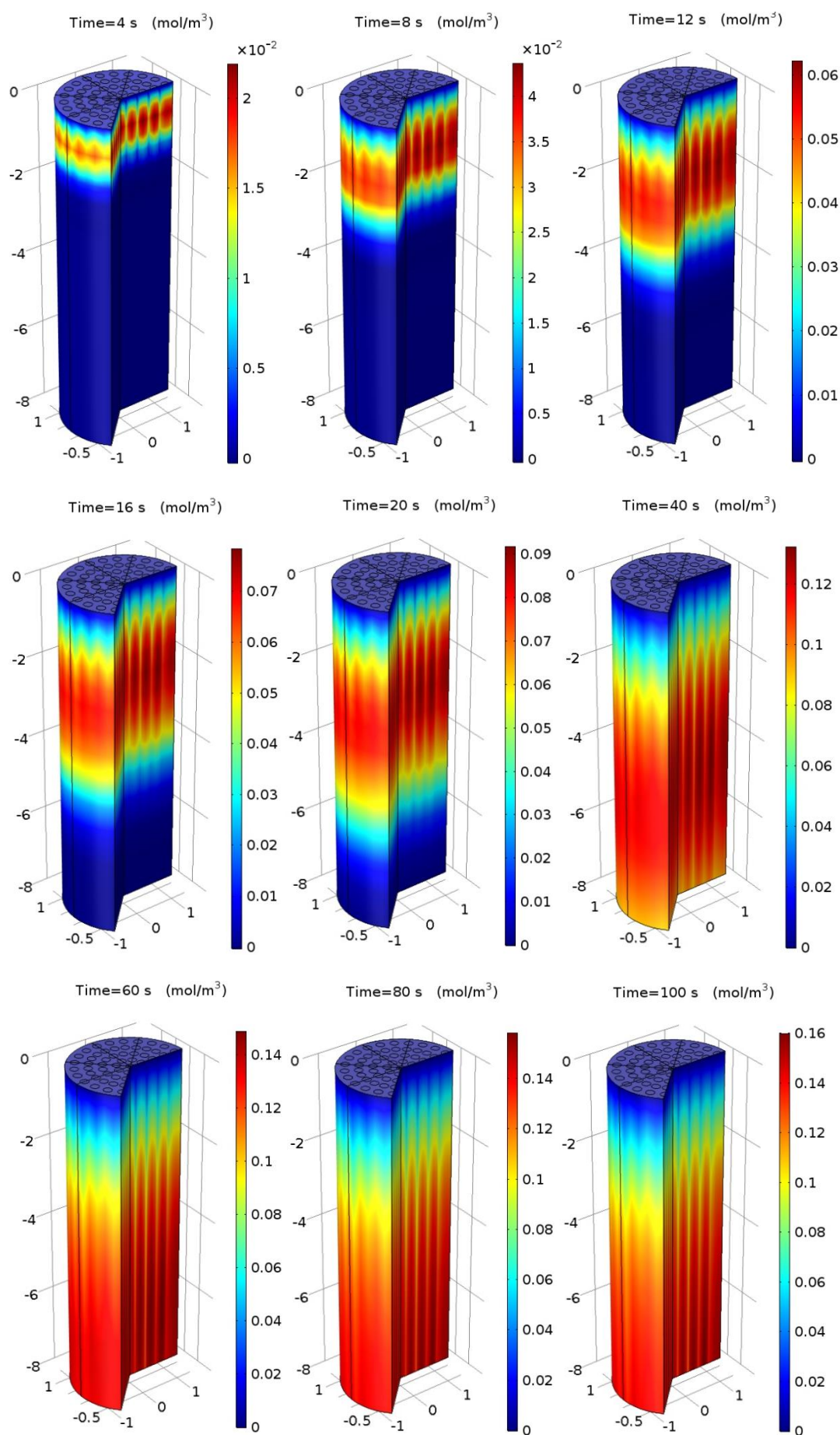


Рисунок 17 – Распределение концентраций 3-фенилтолуола

Сераорганические соединения имеют одинаковый характер распределения концентраций в реакторе (рисунок 18).

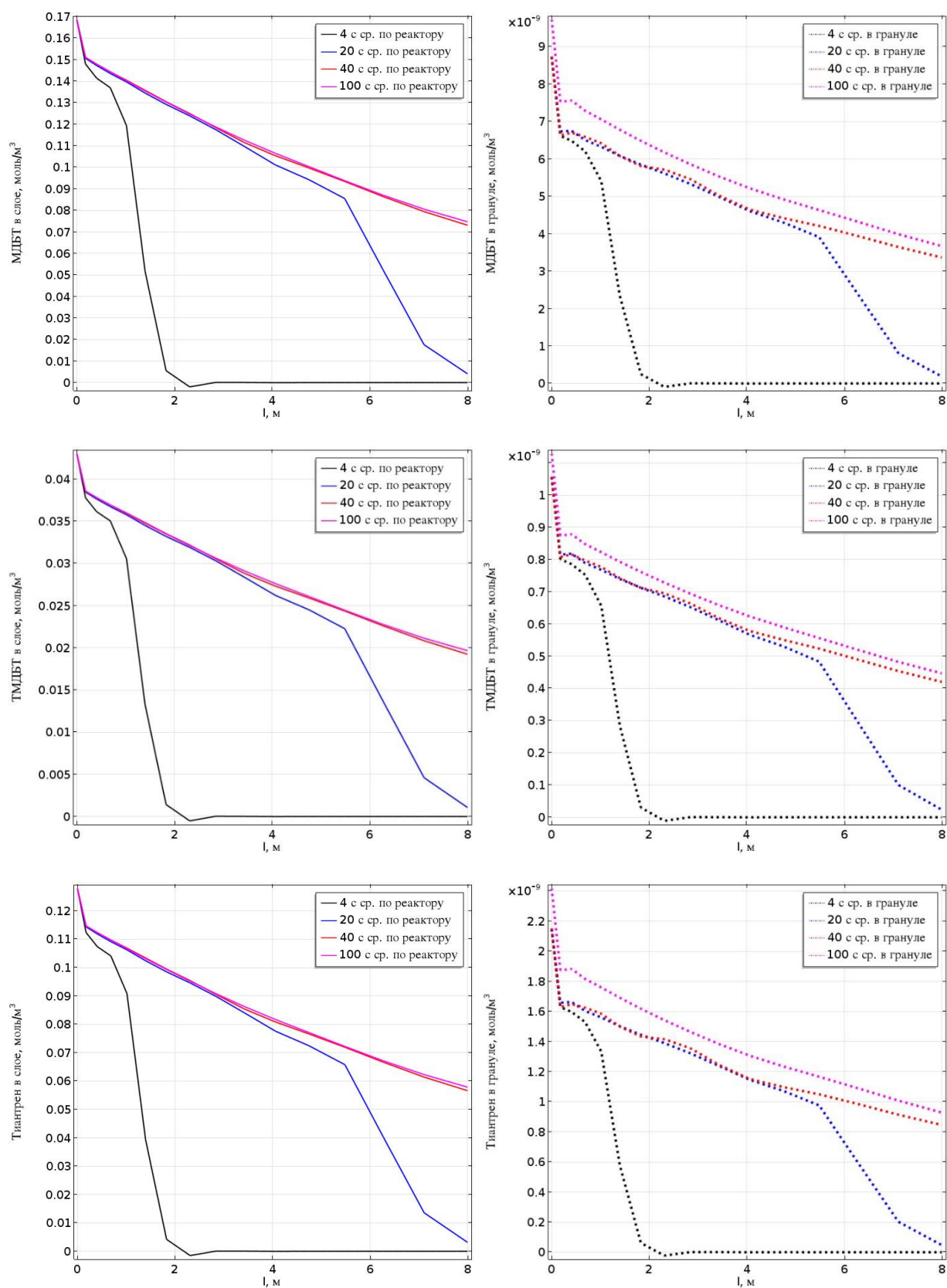


Рисунок 18 – Распределение средних концентраций веществ для различных времен по длине реактора: сплошная линия – в слое катализатора, пунктирная линия – в гранулах катализатора

Для водорода и сероводорода наблюдается небольшое отставание средней концентрации в гранулах от средней концентрации по слою (рисунок 19).

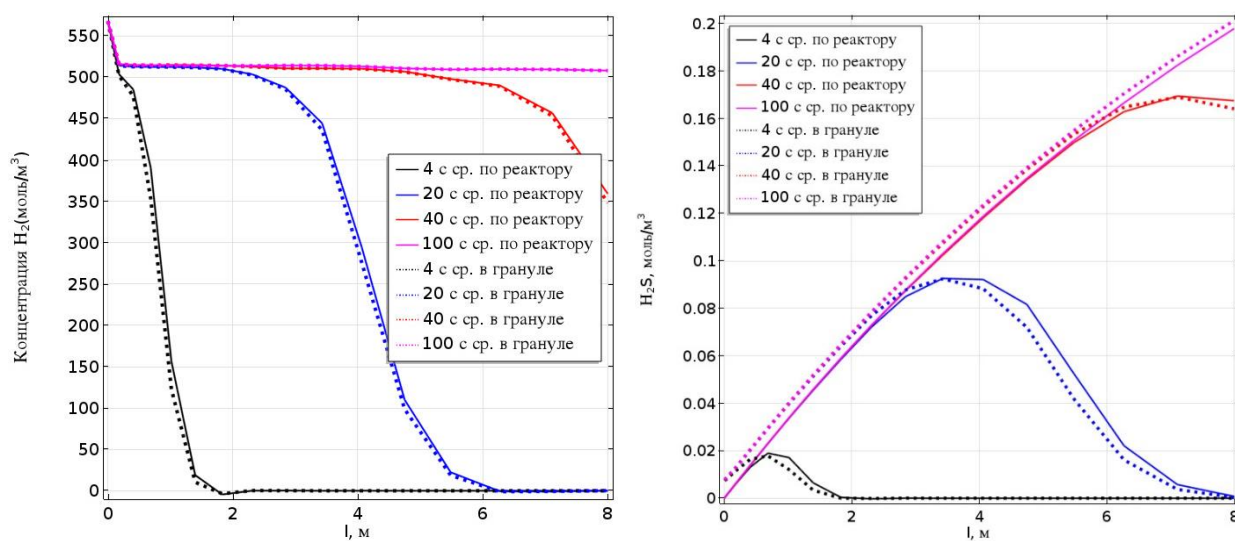


Рисунок 19 – Распределение концентраций водорода и сероводорода по длине реактора для различных промежутков времени

Максимальная концентрация исходных сераорганических соединений на выходе из реактора достигается к 40-ой секунде от начала процесса. Максимальная концентрация продуктов десульфуризации достигается примерно к 250 с (рисунок 20).

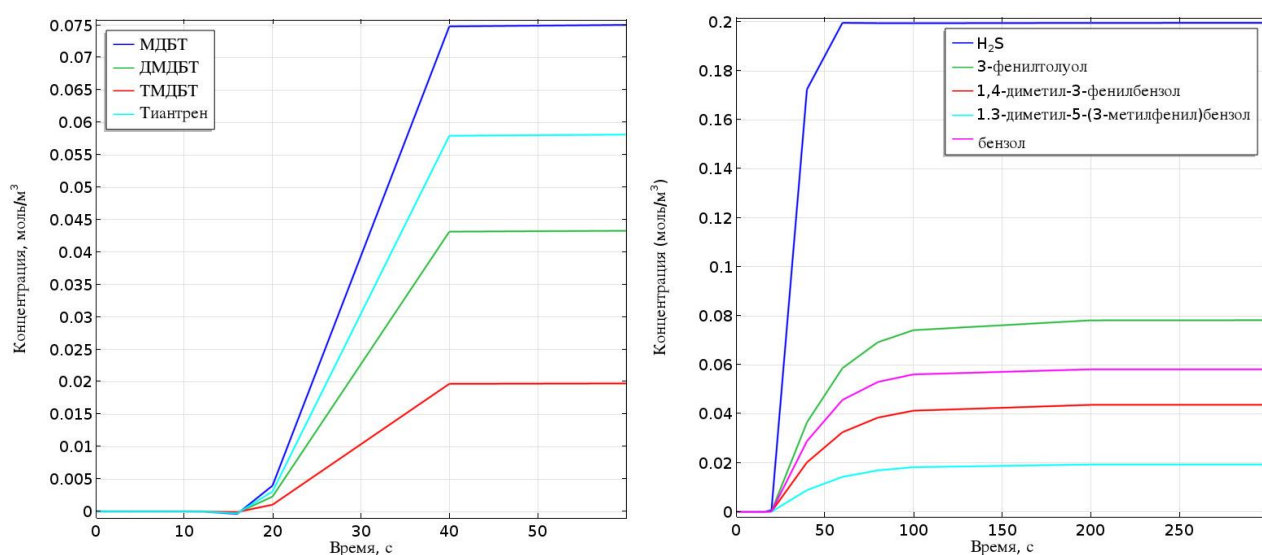


Рисунок 20 – Зависимость концентраций сераорганических соединений и продуктов гидроочистки от времени на выходе из реактора

Таким образом, при заданных условиях процесса, кинетических параметрах, параметрах катализатора и реактора степень превращения метилдибензотиофена составляет 44,4%, диметилдибензотиофена – 44,8 %, триметилдибензотиофена – 46,5 %, тиантрена – 44,9%.

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

Данный раздел составлен в соответствии с методическими рекомендациями [36].

4.1 Предпроектный анализ

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

В газо- и нефтехимической отрасли для моделирования процессов (в научных или проектных целях) широко используются следующие программные пакеты: Pro 2, Hysys, GIBBS, ГазКондНефть, ModBal и др. Данные программы разрабатывались для моделирования главным образом физических процессов. Недостатком этих программных пакетов является сложность моделирования химических и физико-химических процессов.

Программный пакет Comsol лишен данного недостатка – он обладает мощным модулем для моделирования химических реакций, протекающих в различных объектах (природных и технологических), в том числе и химических реакторах различного типа. Пакет Comsol также содержит модули для моделирования физико-химических и физических процессов и позволяет совместно использовать эти модули для построения модели комплексного процесса. Разработанные модели реакторов в программном пакете Comsol могут быть сохранены как приложения, которые могут использоваться другими пользователями (предприятиями).

Целевым рынком моделей химических реакторов являются проектные организации, научно-исследовательские организации и промышленные предприятия в сфере переработки нефти.

Сегментирование может быть осуществлено по типу деятельности предприятия: научно-исследовательская организация, проектная организация,

промышленное предприятие по переработке нефти. Также сегментирование провести по размерам организации/предприятия – мелкие, средние, крупные.

Промышленные предприятия, как правило, для разработки нового химического реактора пользуются услугами проектной или научно-исследовательской организации.

Создание модели химического реактора требует значительных трудозатрат. Небольшие научно-исследовательские и проектные организации могут выполнять для этого, главным образом, лишь вспомогательные расчеты.

Организации средних и крупных размеров способны разрабатывать собственные модели химических реакторов, используя разнообразные программы.

Таблица 6 – Сегментирование рынка услуг

		Тип предприятия		
		Научно-исследовательская организация	Проектная организация	Промышленное предприятие
Размер компании	Крупные	Собственные разработки	Собственные разработки	Разработки других организаций
	Средние	Собственные разработки	Собственные разработки	Разработки других организаций
	Мелкие			Разработки других организаций

Примечание: серым цветом отмечена возможность использования разработанной математической модели

Таким образом, разработанная программа может быть востребована в любом типе организации/предприятия.

4.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Конкурентными являются модели работы реакторов гидроочистки, разработанные сторонними научно-исследовательским и проектными

организациями. Примером К 1 может быть модель гидроочистки, изложенная в работах [37, 38]. Конкурентная модель К 2 получена с помощью метода искусственных нейронных сетей [39].

Таблица 7 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Повышение производительности труда пользователя	0,125	5	3	3	0,63	0,38	0,38
8. Потребность в ресурсах памяти	0,05	5	4	4	0,25	0,20	0,20
9. Функциональная мощность (предоставляемые возможности)	0,1	5	1	2	0,50	0,10	0,20
10. Простота эксплуатации	0,125	5	4	2	0,63	0,50	0,25
11. Качество интеллектуального интерфейса	0,1	5	4	3	0,50	0,40	0,30
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Конкурентоспособность продукта	0,085	5	4	3	0,43	0,34	0,26
2. Уровень проникновения на рынок	0,05	1	2	1	0,05	0,10	0,05
3. Цена	0,075	3	2	1	0,23	0,15	0,08
4. Предполагаемый срок эксплуатации	0,065	5	4	4	0,33	0,26	0,26
5. Послепродажное обслуживание	0,06	4	3	3	0,24	0,18	0,18
6. Финансирование научной разработки	0,05	3	3	3	0,15	0,15	0,15
7. Срок выхода на рынок	0,05	5	3	3	0,25	0,15	0,15
8. Наличие сертификации разработки	0,065	5	3	3	0,33	0,20	0,20
Итого	1	56	40	35	4,49	3,10	2,64

Уязвимость аналогичных продуктов заключается главным образом в их меньшей функциональной мощности, более сложной эксплуатации, что приводит меньшему повышению производительности труда.

Конкурентное преимущество разработанной программы является ее значительно большая функциональная мощность, что позволяет всесторонне исследовать построенную модель и гибко вносить в нее изменения, максимально приближая ее к реальному производственному процессу за короткие сроки.

4.1.3 SWOT–анализ

Таблица 8 – Матрица SWOT

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта: С1. Заявленная экономичность и энергоэффективность технологии. С2. Экологичность технологии. С3. Более низкая стоимость производства по сравнению с другими технологиями. С4. Наличие бюджетного финансирования. С5. Квалифицированный персонал.	Слабые стороны научно-исследовательского проекта: Сл1. Отсутствие прототипа научной разработки Сл2. Отсутствие у потенциальных потребителей квалифицированных кадров по работе с научной разработкой Сл3. Отсутствие инжиниринговой компании, способной построить производство под ключ Сл4. Отсутствие необходимого оборудования для проведения испытания опытного образца Сл5. Большой срок поставок материалов и комплектующих, используемые при проведении научного исследования
Возможности: В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ В2. Использование инфраструктуры ОЭЗ ТВТ Томск В3. Появление дополнительного спроса на новый продукт В4. Снижение таможенных пошлин на сырье и материалы, используемые при научных исследований В5. Повышение стоимости конкурентных разработок	СиВ 1. Возможность быстрой разработки модели нового химического реактора 2. Возможность гибкого изменения разработанной модели 3. Возможность построения моделей в трехмерной пространстве для полученных расчетных данных	СлиВ 1. Необходимость приобретения лицензии 2. Разработка модели химического реактора позволяет предварительно оценить неизвестные параметры. 3. Разработанные в программе COMSOL модели химических реакторов позволяют обладают интуитивно понятным интерфейсом и непосредственной визуализацией данных, что позволяет быстро обучить персонал для работы с приложениями.

Угрозы:	СиУ	СлиУ
У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства У2. Развитая конкуренция технологий производства У3. Ограничения на экспорт технологии У4. Введения дополнительных государственных требований к сертификации продукции У5. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства	1. Продвижение модели с целью создания спроса 2. Разработка моделей других реакторов или реакторов нового типа с целью создания спроса 3. Сертификация и стандартизация продукта	1.Повышение квалификации кадров у потенциальных потребителей 2.Создание инжиниринговой услуги с целью обучения работе с готовым продуктом 3.Приобретения необходимого оборудования для проведения испытания опытного образца 4.Сокращение поставок или смена поставщика 5. Продвижение программы с целью создания спроса 6. Создание конкурентных преимуществ готового продукта 7.Сертификация и стандартизация продукта

4.1.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации

Таблица 9 – Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1.	Определен имеющийся научно-технический задел	5	3
2.	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	4	3
3.	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	4	2
4.	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	3	2
5.	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	4	4
6.	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	1	1

Продолжение таблицы 8

7.	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	1	1
8.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	1	1
9.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	1	1
10.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	4	3
11.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	1	1
12.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	2	2
13.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	1	1
14.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	2	2
15.	Проработан механизм реализации научного проекта	1	1
	ИТОГО БАЛЛОВ	35	28

По сумме баллов проект обладает средней перспективностью, знания разработчиков проектов – чуть ниже среднего.

В качестве метода коммерциализации результатов научно-технического исследования наиболее удобным является инжиниринг. При данном методе коммерциализации при заключении договора возможно подгон модели под требования заказчика, или разработка модели реактора для нового технологического процесса или оптимизации уже существующих процессов.

4.2 Инициация проекта

Группа процессов инициации состоит из процессов, которые выполняются для определения нового проекта или новой фазы существующего. В рамках процессов инициации определяются изначальные цели и содержание и фиксируются изначальные финансовые ресурсы. Определяются внутренние и внешние заинтересованные стороны проекта, которые будут взаимодействовать

и влиять на общий результат научного проекта. Данная информация закрепляется в Уставе проекта.

Таблица 10 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
Нефтеперерабатывающие предприятия	Прогнозирование существующих технологий, разработка моделей новых процессов переработки нефти

Таблица 11 – Цели и результат проекта

Цели проекта:	Мониторинг промышленных установок гидроочистки дизельных фракций с целью определения текущих и оптимальных режимов ее работы, а также прогнозирования работы установки в отчетном периоде.
Ожидаемые результаты проекта:	Отчет об исследованных параметрах в данном периоде.
Критерии приемки результата проекта:	Адекватность результатов
Требования к результату проекта:	Требование:
	Стандартизация готового продукта

Таблица 12 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудовые затраты, час.
1	Кривцова Н.И., ТПУ, кафедра ХТТ и ХК, доцент	Руководитель	Координация проекта, сбор первичных данных	150
2	Шевченко Г.А., ТПУ, кафедра ХТТ и ХК, ассистент	Исполнитель	Исполнитель по проекту	955
3	Ушева Н.В.	Эксперт	Консультант	10
ИТОГО:				1105

Таблица 13 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
3.1. Бюджет проекта	400000 руб
3.1.1. Источник финансирования	Нефтеперерабатывающие предприятия
3.2. Сроки проекта:	01.09.15-31.05.16
3.2.1. Дата утверждения плана управления проектом	01.02.16
3.2.2. Дата завершения проекта	25.05.16

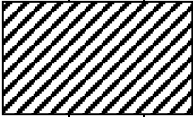
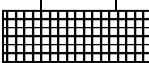
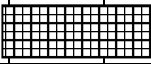
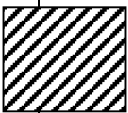
4.3 Планирование управления научно-техническим проектом

4.3.1 План проекта

Таблица 14 – Календарный план проекта

Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников
Сбор исходных данных	86	01.09.15	25.11.15	Шевченко Г.А., Кривцова Н.И.
Построение модели	66	25.11.15	30.01.16	Шевченко Г.А.
Обсуждение полученных результатов	44	30.01.16	15.03.16	Шевченко Г.А., Кривцова Н.И., Ушева Н.В.
Оформление выводов	41	15.03.16	25.04.16	Шевченко Г.А.
Оформление пояснительной записки	36	25.04.16	31.05.16	Шевченко Г.А.
И т о г о:	273	01.09.15	31.05.16	

Таблица 15 – Календарный план-график проведения НИОКР по теме

Вид работ	Исполни-тели	Т _{кр.} , кал., дн.	Продолжительность выполнения работ								
			сен	окт	нояб	дек	янв	фев	март	апр	май
Изучение литературы, составление литературного обзора	Магистрант	86									
											
Расчет на математической модели	Магистрант	66									
Обсуждение полученных результатов	Магистрант, руководитель	44									
											
Оформление выводов	Магистрант	41									
Оформление пояснительной записки	Магистрант	36									

4.3.2 Бюджет научного исследования

Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты (за вычетом отходов).

Таблица 16 – Группировка затрат по статьям, руб.

Затраты по статьям						
Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты	Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	Затраты на электроэнергию	Основная заработная плата	Дополнительная заработная плата	Отчисления на социальные нужды	Итого плановая себестоимость
133	21000	8000	223106,9	33466,0	68047,6	396752,6

Затраты на электроэнергию принимаем 8000 руб., что соответствует 2% от основных затрат.

Таблица 17 – Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

Наименование	Марка, размер	Кол-во	Цена за единицу с НДС, руб.	Сумма, руб.
Тетрадь	24 листа	1	48	48
Ручка		1	25	25
Карандаш		1	10	10
Всего за материалы				83
Транспортно-заготовительные расходы				50
Итого по статье C_m				133

Таблица 18 – Затраты по статье «Спецоборудование для научных работ»

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Цена единицы оборудования с НДС, тыс.руб.	Общая стоимость оборудования, тыс.руб.
1.	Компьютер	1	21	21

Расчет основной заработной платы

Таблица 19 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Магистр
Календарное число дней	273	273
Количество нерабочих дней		
- выходные дни	78	78
- праздничные дни	15	15
Потери рабочего времени		
- отпуск	24	-
- невыходы по болезни		
Действительный годовой фонд рабочего времени	156	180

Таблица 20 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	Z_b , руб.	k_p	Z_m , руб.	$Z_{дн}$, руб.	T_p , раб.дн.	$Z_{осн}$, руб.
Руководитель	35000	1,3	45500	1166,6	150	223106,9

Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

Таблица 21 – Заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Руководитель
Основная зарплата	223106,9
Дополнительная зарплата (15%)	33466,0
Итого по статье $C_{зп}$	256572,9

Отчисления на социальные нужды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{внеб} = k_{внеб} \cdot (Z_{осн} + Z_{доп}),$$

где $k_{внеб} = 30,5\%$ коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

Таблица 22 – Отчисления на социальные нужды

	Руководитель
Зарплата	223106,9
Отчисления на социальные нужды	68047,6

4.3.3 Организационная структура проекта

Таблица 23 – Выбор организационной структуры научного проекта

Критерии выбора	Функциональная	Матричная	Проектная
Степень неопределенности условий реализации проекта	Низкая	Высокая	Высокая
Технология проекта	Стандартная	Сложная	Новая
Сложность проекта	Низкая	Средняя	Высокая
Взаимозависимость между отдельными частями проекта	Низкая	Средняя	Высокая
Критичность фактора времени (обязательства по срокам завершения работ)	Низкая	Средняя	Высокая
Взаимосвязь и взаимозависимость проекта от организаций более высокого уровня	Высокая	Средняя	Низкая

Для разработки новых моделей реакторов, оптимизации существующих химико-технологических процессов лучше всего подходит проектная структура.

4.4 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Эффективность научного ресурсосберегающего проекта включает в себя социальную эффективность, экономическую и бюджетную эффективность. Показатели общественной эффективности учитывают социально-экономические последствия осуществления инвестиционного проекта как для общества в целом, в том числе непосредственные результаты и затраты проекта, так и затраты, и результаты в смежных секторах экономики, экологические, социальные и иные внеэкономические эффекты.

Показатели экономической эффективности проекта учитывают финансовые последствия его осуществления для предприятия, реализующего данный проект. В этом случае показатели эффективности проекта в целом характеризуют с экономической точки зрения технические, технологические и организационные проектные решения.

Бюджетная эффективность характеризуется участием государства в проекте с точки зрения расходов и доходов бюджетов всех уровней.

4.4.1 Динамические методы экономической оценки инвестиций

Динамические методы оценки инвестиций базируются на применении показателей:

- чистая текущая стоимость (**NPV**);
- срок окупаемости (**PP**);
- внутренняя ставка доходности (**IRR**);

- индекс доходности (**PI**).

Все перечисленные показатели основываются на сопоставлении чистых денежных поступлений от операционной и инвестиционной деятельности, и их приведении к определенному моменту времени. Теоретически чистые денежные поступления можно приводить к любому моменту времени (к будущему либо текущему периоду). Но для практических целей оценку инвестиции удобнее осуществлять на момент принятия решений об инвестировании средств.

4.4.2 Чистая текущая стоимость (NPV)

Данный метод основан на сопоставлении дисконтированных чистых денежных поступлений от операционной и инвестиционной деятельности.

Если инвестиции носят разовый характер, то **NPV** определяется по формуле

$$NPV = \sum_{t=1}^n \frac{ЧДП_{опt}}{(1+i)^t} - I_0,$$

где **ЧДП_{опt}** – чистые денежные поступления от операционной деятельности;

I₀ – разовые инвестиции, осуществляемые в нулевом году;

t – номер шага расчета (**t**=0, 1, 2... **n**);

n – горизонт расчета;

i – ставка дисконтирования (желаемый уровень доходности инвестируемых средств).

Чистая текущая стоимость является абсолютным показателем. Условием экономичности инвестиционного проекта по данному показателю является выполнение следующего неравенства: **NPV** > 0.

Чем больше **NPV**, тем больше влияние инвестиционного проекта на экономический потенциал предприятия, реализующего данный проект, и на экономическую ценность этого предприятия.

Таким образом, инвестиционный проект считается выгодным, если **NPV** является положительной.

Таким образом, чистая текущая стоимость по проекту в целом составляет 402330 д. ед., что позволяет судить о его эффективности.

Таблица 24 – Расчет чистой текущей стоимости по проекту в целом

№	Наименование показателей	Шаг расчета				
		0	1	2	3	4
1.	Выручка от реализации, тыс.руб	0	300	300	300	300
2.	Итого приток	0	300	300	300	300
3.	Инвестиционные издержки, тыс.руб.	-283,9	0	0	0	0
4.	Операционные затраты, тыс. руб С+Ам+ФОТ	0	44,8	44,8	44,8	44,8
5.	Налоги Выр-опер=донал.приб*20%	0	51,04	51,04	51,04	51,04
6.	Итого отток Опер.затр+налоги	-283,9	95,84	95,84	95,84	95,84
7.	Чистый денежный поток ЧДП=Пчист+Ам Пчист=Пдонал.-налог	-283,9	211,66	211,66	211,66	211,66
8.	Коэффициент дисконтирования (приведения при $i=0,10$)	1,0	0,909	0,826	0,751	0,683
9.	Дисконтированный чистый денежный поток ($c7*c8$)	-283,9	192,398	174,831	158,957	144,564
10.	То же нарастающим итогом (NPV =402,33)	-283,9	-76,02	98,81	257,77	402,33

4.4.3 Дисконтированный срок окупаемости

Как отмечалось ранее, одним из недостатков показателя простого срока окупаемости является игнорирование в процессе его расчета разной ценности денег во времени.

Этот недостаток устраняется путем определения дисконтированного срока окупаемости.

Рассчитывается данный показатель примерно по той же методике, что и простой срок окупаемости, с той лишь разницей, что последний не учитывает фактор времени.

Наиболее приемлемым методом установления дисконтированного срока окупаемости является расчет кумулятивного (нарастающим итогом) денежного потока (см. табл. 22).

Таблица 25 – Дисконтированный срок окупаемости

№	Наименование показателя	Шаг расчета				
		0	1	2	3	4
1.	Дисконтированный чистый денежный поток ($i=0,10$)	-283,9	192,4	174,8	158,9	144,6
2.	То же нарастающим итогом	-283,9	-76,02	98,81	257,77	402,33
3.	Дисконтированный срок окупаемости	<u>$PP_{дск} = 1 + 76,02 / 174,8 = 1,44$ месяца</u>				

4.4.4 Внутренняя ставка доходности

Для установления показателя чистой текущей стоимости (NPV) необходимо располагать информацией о ставке дисконтирования, определение которой является проблемой, поскольку зависит от оценки экспертов. Поэтому, чтобы уменьшить субъективизм в оценке эффективности инвестиций на практике широкое распространение получил метод, основанный на расчете внутренней ставки доходности (IRR).

Между чистой текущей стоимостью (NPV) и ставкой дисконтирования (i) существует обратная зависимость. Эта зависимость следует из таблицы 22 и графика, представленного на рисунке 6.

Таблица 26 – Зависимость **NPV** от ставки дисконтирования

№ п/п	Наименование показателя	0	1	2	3	4	NPV
1	Чистые денежные потоки	--283000	211660	211660	211660	211660	
2	коэффициент дисконтирования						
	i=0,1	1	0,909	0,826	0,751	0,683	
	i=0,2	1	0,833	0,694	0,578	0,482	
	i=0,4	1	0,714	0,51	0,364	0,26	
	i=0,5	1	0,667	0,444	0,295	0,198	
	i=0,6	1	0,625	0,390	0,244	0,095	
	i=0,7	1	0,588	0,335	0,203	0,070	
3	Дисконтированный денежный поток						
	i=0,1	--283000	192398,9	174831,2	158956,7	144563,8	402330
	i=0,2	--283000	176312,8	146892	122339,5	102020,1	279144,4
	i=0,4	--283000	151125,2	107946,6	77044,2	55031,6	122727,6
	i=0,5	--283000	141177,2	93977,0	62439,7	41908,7	71082,6
	i=0,6	--283000	132287,5	82547,4	51645,0	20107,7	18167,6
	i=0,7	--283000	124456,1	70906,1	42966,98	14816,2	-15274,6

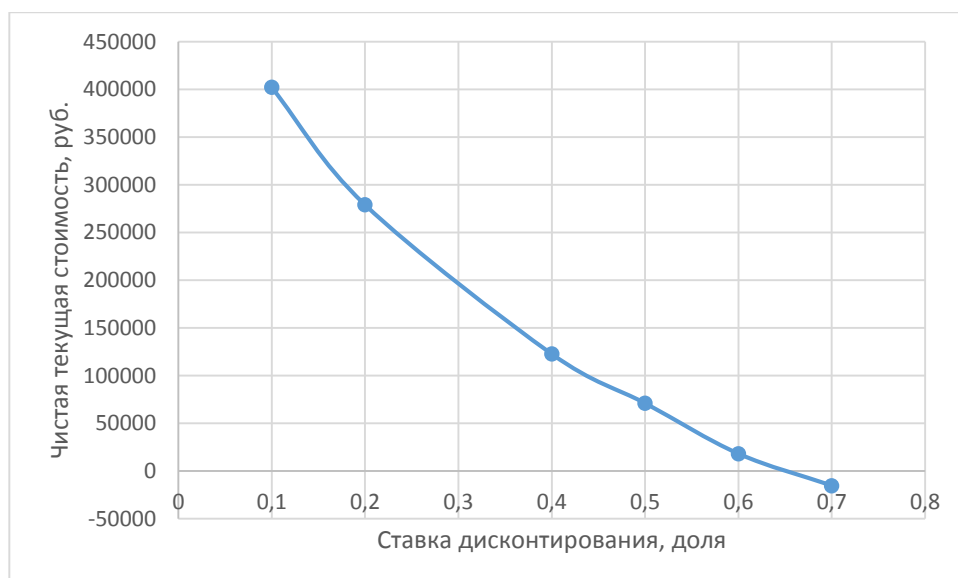


Рисунок 21 – Зависимость NPV от ставки дисконтирования

Из таблицы 26 и графика следует, что по мере роста ставки дисконтирования чистая текущая стоимость уменьшается, становясь отрицательной. Значение ставки, при которой NPV обращается в нуль, носит название «внутренней ставки доходности» или «внутренней нормы прибыли». Из графика получаем, что IRR составляет 0,65.

4.4.5 Индекс доходности (рентабельности) инвестиций (PI)

Индекс доходности показывает, сколько приходится дисконтированных денежных поступлений на рубль инвестиций.

Расчет этого показателя осуществляется по формуле

$$PI = \sum_{t=1}^n \frac{ЧПД_t}{(1+i)^t} / I_0,$$

где I_0 – первоначальные инвестиции.

$$PI = \frac{742160 + 674390 + 613160 + 557640}{283000} = 9,6$$

$PI=9.6>1$, следовательно, проект эффективен при $i=0,1$; $NPV=268415$ руб.

4.4.6 Оценка сравнительной эффективности исследования

Таблица 27 – Группировка затрат по статьям аналогов разработки

Вариант исполнения аналога №	Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	Основная заработная плата	Отчисления на социальные нужды	Итого плановая себестоимость
1	500	150000	134684	36354	321538
2	1000	200000	150949	40756,2	392705,2

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\Phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{268415}{392705,2} = 0,68$$

$$I_{\Phi}^{a1} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{321538}{392705,2} = 0,82$$

$$I_{\Phi}^{a2} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{392705,2}{392705,2} = 1$$

где I_{Φ}^p - интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i-го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное удешевление стоимости разработки в разы.

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i b_i^a, \quad I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i b_i^p,$$

где I_m – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов; a_i – весовой коэффициент i-го параметра;

b_i^a, b_i^p – бальная оценка i-го параметра для аналога и разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

$$I_m^p = 5 \times 0,1 + 4 \times 0,15 + 5 \times 0,15 + 5 \times 0,20 + 5 \times 0,25 + 1 \times 0,15 = 4,25$$

$$I_1^A = 4 \times 0,1 + 3 \times 0,15 + 4 \times 0,15 + 4 \times 0,20 + 5 \times 0,25 + 2 \times 0,15 = 3,8$$

$$I_2^A = 3 \times 0,1 + 4 \times 0,15 + 3 \times 0,15 + 2 \times 0,20 + 5 \times 0,25 + 3 \times 0,15 = 3,45$$

Таблица 28 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1. Способствует росту производительности труда пользователя	0,1	5	4	3
2. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,15	4	3	4
3. Помехоустойчивость	0,15	5	4	3
4. Энергосбережение	0,20	5	4	2
5. Надежность	0,25	5	5	5
6. Материалоемкость	0,15	1	2	3
ИТОГО	1	25	22	20

Интегральный показатель эффективности разработки ($I_{финр}^p$) и аналога ($I_{финр}^a$) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{финр}^p = \frac{I_m^p}{I_\phi^p} = \frac{4,25}{0,68} = 6,25$$

$$I_{финр}^{a1} = \frac{I_m^{a1}}{I_\phi^{a1}} = \frac{3,8}{0,82} = 4,63$$

$$I_{финр}^p = \frac{I_m^{a2}}{I_\phi^{a2}} = \frac{3,45}{1} = 3,45$$

Сравнение интегрального показателя эффективности текущего проекта и аналогов позволит определить сравнительную эффективность проекта. Сравнительная эффективность проекта:

$$\mathcal{E}_{ср} = \frac{I_{финр}^p}{I_{финр}^{a1}} = \frac{6,25}{4,63} = 1,35$$

$$\mathcal{E}_{ср} = \frac{I_{финр}^p}{I_{финр}^{a2}} = \frac{6,25}{3,45} = 1,81$$

где Эср – сравнительная эффективность проекта; $I_{мэ}^p$ – интегральный показатель разработки; $I_{мэ}^a$ – интегральный технико-экономический показатель аналога.

Таблица 29 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Аналог 1	Аналог 2	Разработка
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,82	1	0,88
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	3,8	3,45	4,25
3	Интегральный показатель эффективности	6,25	4,63	3,45
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1,35		1,81

Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволяет судить о приемлемости существующего варианта решения поставленной в магистерской диссертации технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности.

В ходе проведения анализа показателей эффективности инвестиций была получена чистая текущая стоимость (NPV) – 402,33 тыс. руб. Таким образом, данный инвестиционный проект можно считать выгодным, NPV является положительной величиной. Срок окупаемости проекта (PP) составляет 1,44 месяца. Внутренняя ставка доходности (IRR) – 0,65, что позволяет признать инвестиционный проект экономически оправданным, так как выполняется условие неравенства $IRR > i$. Индекс доходности (PI) – 9,6, и, основываясь на том, что данная величина превышает единицу, можно утверждать, что данная инвестиция приемлема.

5 Социальная ответственность

В 2014 году правительством РФ подписано генеральное соглашение с общероссийскими объединениями профсоюзов и работодателей на 2014-2016 годы [40]. По традиции в данном соглашении затронуты проблемы охраны труда и стратегии их решения. В частности, в соглашении говорится о стремлении к совершенствованию нормативной правовой базы и улучшения здоровья работников. Затронута задача по разработке комплекса мер, направленных на экономическое стимулирование технического перевооружения и модернизацию производства в целях улучшения условий труда. Говорится также о необходимости содействовать развитию системы послесменной реабилитации работников и совершенствовать систему обеспечения работающих современными средствами индивидуальной защиты.

Система управления охраной труда даёт предприятию возможность разработать свою концепцию по охране труда, установить цели (целевые показатели) охраны труда, организовать трудовые процессы с принятием необходимых мер повышения результативности охраны труда, а также создать социально-ориентированное производство, исключить ущерб в результате аварий, инцидентов и несчастных случаев [41].

Ненадлежащее соблюдение нормативов может привести к авариям на предприятии и остановкам производства, включая остановки в связи с ремонтом установок и отдельных химических аппаратов в силу непредвиденных обстоятельств, что чревато не только экономическими убытками. Как показывает история становления и развития химической промышленности, нельзя исключать также возможность экологической катастрофы при ненадлежащем обеспечении безопасности и строгой регламентированности, что включает большое количество этапов, начиная охраной труда индивидуальных работников и заканчивая строгими управленческими принципами на предприятии в целом.

Нельзя недооценивать важность учёта указанных мер, включая охрану окружающей среды и охрану труда и здоровья работников предприятия в рамках любой научно-исследовательской работы, так или иначе связанной с инновациями в сфере технологий [42].

5.1 Производственная безопасность

5.1.1 Краткая характеристика установки гидроочистки дизельных и керосиновых фракций

Установка ЛГ-24/7 предназначена для удаления из прямогонных дизельных и керосиновых фракций соединений серы, азота и кислорода путем каталитического гидрирования.

ЛГ-24/7 – установка гидроочистки дизельных, керосиновых фракций и сырья процесса «Парекс». Проектная производительность установки по сырью 1200 тыс.тонн в год. Установка введена в эксплуатацию в июле 1971 года.

В состав установки входят:

- два реакторных блока – где происходит очистка сырья на катализаторе в среде водородсодержащего газа.
- два блока стабилизации гидрогенизата – для удаления растворенных газов, сероводорода, бензина-отгона с целью получения стабильного гидрогенизата.
- блок очистки циркуляционного ВСГ и углеводородных газов от сероводорода и регенерацию насыщенного раствора метилдиэтанолamina.

5.1.2 Анализ вредных физико-химических факторов

Перечень вредных химических веществ, выделяющихся в воздух рабочей зоны, их ПДК и класс опасности приведены в Таблице 30 [43, 44, 45].

Таблица 30 – Перечень вредных веществ, выделяемых в воздух рабочей зоны

Наименование сырья, материалов, реагентов, полуфабрикатов, изготавливаемой продукции	Наименование вредных веществ	ПДК _{р.з.} , мг/м ³	Класс опасности
Бензин – отгон гидроочистки	Углеводороды	100	4
Дизельное топливо	Углеводороды	300	4
Керосин	Углеводороды	300	4
Сероводород	Сероводород	10	2
Газ углеводородный	Углеводороды	300	4
Метилдиэтаноламин (р-ор 25-40 % масс.)	Метилдиэтаноламин	1	2
Диметилдисульфид	Диметилдисульфид	0,7*	4
Натрий гидроксид (раствор водный 2,0 – 5,0 % масс.)	Щелочи едкие (гидроксид натрия)	0,5	2
Катализаторы ГКД-202, HR-526, HR-538	Пыль катализатора	1	2

* ПДК_{м.р.}

В таблице 32 приведено токсикологическое действие вредных веществ, приведенных в таблице 31.

Таблица 32 – Токсикологическое воздействие химических веществ [46]

Вещество	Токсикологическое воздействие
Бензин	При кратковременном вдыхании наблюдаются симптомы отравления легкой и средней тяжести: психическое возбуждение, слабость, покраснение кожи, головокружение, раздражение слизистых оболочек, тошнота, рвота. При тяжелом отравлении: потеря сознания, повышение температуры тела, возможны судороги, галлюцинации.
Дизельное топливо	Топливо раздражает слизистую оболочку и кожу человека.
Керосин	Аналогично керосину, вызывает более сильное раздражение слизистых оболочек и кожи.
Сероводород	Вдыхание невысоких концентраций вызывает головокружение, тошноту, головную боль. При более высоких концентрациях – кома, судороги, отек легких, летальный исход. Однократное вдыхание высокой концентрации вызывает мгновенную смерть.

Продолжение таблицы 32

Газ углеводородный	Малотоксичен. Пропан и этан обладают слабым наркотическим эффектом. Бутан в высоких концентрациях вызывает галлюцинации, удушье, сердечную аритмию.
Метилдиэтаноламин	Оказывают токсическое действие на центральную нервную систему. При попадании на кожу могут вызвать заболевания раздражающего характера
Диметилдисульфид	Раздражает кожу, обладает слабым наркотическим действием. При длительном вдыхании паров вызывает общее угнетение, затруднение дыхания, воспаления внутренних органов, отек легких.
Натрия гидроксид	Вызывает сильные химические ожоги. Невысокие концентрации паров вызывают раздражение слизистых оболочек.
Пыль катализаторная	Вызывает раздражение слизистых оболочек, отек легких, поражение дыхательных путей. Металлы в составе катализатора могут накапливаться в организме.

5.1.3 Средства коллективной и индивидуальной защиты работающих от воздействия опасных и вредных производственных факторов

От воздействия опасных и вредных производственных факторов установка снабжена эффективными средствами коллективной защиты, позволяющими безопасно проводить технологические операции.

К коллективным средствам защиты работающих относятся:

- комплексная автоматизация процесса с выносом на дисплей всех параметров;
- расположение основной части аппаратов с токсичными продуктами на открытой площадке;
- предупредительная и предаварийная сигнализация технологических процессов;
- вытяжная и приточная вентиляция в помещениях: компрессорной, насосных, в помещении операторной для нормализации воздушной среды в этих помещениях;

- источники света на открытой площадке и в помещениях;
- оградительные устройства, изолирующие устройства и покрытия, устройства защитного заземления и зануления, молниеотводы и разрядники, знаки безопасности для защиты от поражения электрическим током;
- заземляющие устройства для защиты от статического электричества;
- оградительные устройства, теплоизоляция для защиты от воздействия высоких температур в аппаратах и трубопроводах;
- механизация всех трудоемких процессов по загрузке и выгрузке катализаторов;
- предусмотрены предохранительные клапаны, защищающие отдельные аппараты, трубопроводы или группы аппаратов от превышения давления;
- подведен инертный газ для продувки аппаратов перед пуском и при остановке;
- оснащение насосов двойными торцевыми уплотнениями для уменьшения пропусков нефтепродуктов;
- сигнализаторы дозрывоопасных концентраций в помещениях насосных и компрессорных, а также в местах вероятного скопления горючих газов.

В таблице 33 приведен перечень средств индивидуальной защиты.

Кроме индивидуальных фильтрующих противогазов коллектив установки обеспечивается аварийным запасом фильтрующих противогазов в количестве, обеспечивающем состав одной бригады. Для производства газоопасных работ на установке должны быть шланговые противогазы (не менее 4-х комплектов марки ПШ-1).

На установке должна быть медицинская аптечка с необходимым набором медикаментов для оказания первой помощи.

Таблица 33 – Средства индивидуальной защиты от воздействия опасных и вредных производственных факторов [47]

Профессия	Средства индивидуальной защиты работающих
Оператор технологических установок	Костюм из смесовых тканей для защиты от нефти и н/пр.; плащ из водостойкой ткани; футболка; ботинки кожаные на подошве МБС или сапоги кирзовые; сапоги резиновые МБС; каска защитная с подшлемником; фартук защитный из полимерных материалов; наушники противoshумные; очки защитные; пояс предохранительный; противогаз; респиратор; полумаска или маска с противогазовыми фильтрами; перчатки с полимерным покрытием типа Хайкрон; перчатки с полимерным покрытием типа Хайлайт; На наружных работах зимой дополнительно: Куртка из смесовых тканей для защиты от нефти и н/пр. на утепленной прокладке; брюки из смесовых тканей на утепленной прокладке; белье нательное утепленное; ботинки кожаные утепленные на подошве МБС ; валенки; перчатки с защитным покрытием нефтеморозостойкие типа Винтер Манки грип (октябрь-март); перчатки полушерстяные
Машинист компрессорных установок, совмещающий профессию машиниста технологических насосов	Костюм из смесовых тканей для защиты от нефти и н/пр.; плащ из водостойкой ткани; футболка; ботинки кожаные на подошве МБС или сапоги кирзовые; сапоги резиновые МБС; каска защитная с подшлемником; фартук защитный из полимерных материалов; наушники противoshумные; очки защитные; пояс предохранительный; противогаз; респиратор; полумаска или маска с противогазовыми фильтрами; перчатки с полимерным покрытием типа Хайкрон; перчатки с полимерным покрытием типа Хайлайт; На наружных работах зимой дополнительно: Куртка из смесовых тканей для защиты от нефти и н/пр. на утепленной прокладке; брюки из смесовых тканей на утепленной прокладке; белье нательное утепленное; ботинки кожаные утепленные; валенки; перчатки с защитным покрытием нефтеморозостойкие; перчатки полушерстяные
Слесарь по ремонту технологических установок	Костюм из смесовых тканей для защиты от нефти и н/пр.; костюм брезентовый без спилка; плащ из водостойкой ткани; футболка; ботинки кожаные на подошве МБС или сапоги кирзовые; сапоги резиновые МБС; каска защитная с подшлемником; фартук защитный из полимерных материалов; наушники противoshумные; очки защитные; пояс предохранительный; противогаз; респиратор; полумаска или маска с противогазовыми фильтрами; перчатки с полимерным покрытием типа Хайкрон; перчатки с полимерным покрытием типа Хайлайт; перчатки трикотажные с точечным покрытием; галоши диэлектрические; перчатки диэлектрические. На наружных работах зимой дополнительно: куртка из смесовых тканей для защиты от нефти и н/пр. на утепленной прокладке; брюки из смесовых тканей на утепленной прокладке; белье нательное утепленное; ботинки кожаные утепленные на подошве МБС; валенки; перчатки с защитным покрытием нефтеморозостойкие типа Винтер Манки грип (октябрь-март); перчатки полушерстяные

5.2 Анализ выявленных опасных факторов

5.2.1 Механические опасности

Многие элементы установки гидроочистки содержат механические движущиеся части. К ним относятся насосы подачи дизельной фракции, водородсодержащего газа, воздушные холодильники, компрессоры, пневматические приводы задвижек, вспомогательная техника и пр.

Для предотвращения травм, полученных от движущихся механических частей, необходимо выполнять постоянный контроль за наличием и надежным креплением ограждений (кожухов) вращающихся частей оборудования, соблюдать правила техники безопасности.

5.2.2 Термические опасности

Для проведения процесса гидроочистки газосырьевая смесь нагревается до температуры не менее 340 °С. Большинство аппаратов работает с веществами в газообразном состоянии при высоких температурах и давлениях. Наличие на установке аппаратов и трубопроводов с высокой температурой создает опасность термических ожогов. Для предотвращения возникновения ожогов необходим контроль за безупречным состоянием тепловой изоляции, использование предусмотренной спец. одежды, соблюдение правил техники безопасности.

5.2.3 Электробезопасность

Условия для возникновения зарядов статического электричества создаются на установке при движении диэлектрических продуктов – газов, жидкостей, нефтепродуктов в стальных трубопроводах и аппаратах. Во взрывоопасных производствах, связанных с применением легко воспламеняемых горючих жидкостей и газов, искровые разряды статического

электричества могут вызвать взрыв или пожар, повлечь за собой аварии, несчастные случаи.

В производственных условиях накопление зарядов статического электричества происходит в следующих случаях:

- при наливке диэлектрических жидкостей в емкости "падающей" струей, при перемешивании в аппаратах с перемешивающими устройствами;
- при протекании диэлектрических жидкостей по металлическим трубам, резиновым шлангам;
- при выходе из сопел сжатых и сжиженных газов, особенно, если в них присутствуют взвешенные вещества.

Одним из способов борьбы со статическим электричеством является заземление аппаратов, емкостей, трубопроводов, вентиляционных коробов, кожухов термоизоляции аппаратов и трубопроводов [48]. При наличии заземления образующиеся заряды отводятся в землю, а не накапливаются до величины, при которой возможно образование искры. Заземление осуществляется подключением аппаратов, трубопроводов, машин двумя или несколькими отводами к общему контуру заземления. Величина сопротивления заземления растеканию зарядов должна быть не более 0,5 Ом и проходить ежегодную проверку.

Металлические кожухи термоизоляции трубопроводов и аппаратов, вентиляционные короба должны иметь непрерывную металлическую связь.

Защита оборудования установки от прямых ударов и вторичных воздействий молний осуществлена устройством молниеприемника на высшей точке установки – дымовой трубе высотой 120 метров. Самостоятельными молниеприемниками оснащен каждый резервуар сырьевого парка установки. Защита зданий от воздействия атмосферного электричества обеспечивается металлической сеткой, уложенной под покровный материал и заземленный в нескольких точках [49].

5.2.4 Пожаровзрывобезопасность

Потенциальная опасность технологических блоков, где обращаются взрывопожароопасные продукты, заключается в возможности разгерметизации аппаратов и трубопроводов, проливе горючих жидких продуктов, выбросе парогазовой, взрывоопасной среды.

Для предупреждения аварийной разгерметизации систем установки следует обеспечить ведение технологического процесса в соответствии с нормами режима.

Установка ЛГ-24/7 обеспечена в достаточной степени средствами контроля, управления и защиты при незначительной степени отказа защитных систем.

Пожаровзрывобезопасность производства обеспечивается следующими мероприятиями:

- Оборудование, узлы системы управления, регулирующие клапаны прошли экспертизу и имеют разрешения Госгортехнадзора России на их применение на предприятиях нефтеперерабатывающей промышленности.
- Применена комплексная автоматизация технологического процесса с выносом информации о параметрах, характеризующих безопасную работу.
- Для предупреждения аварийных ситуаций (инцидентов) установка оснащена системами автоматического регулирования параметров процесса, сигнализацией предельных значений важнейших параметров.
- Система противоаварийной защиты обеспечивает остановку процесса при достижении аварийного значения параметра.
- Вся емкостная аппаратура оснащена сигнализацией максимальных и минимальных значений уровней.
- Емкости резервуарного парка установки оборудованы сигнализацией предельных максимальных и минимальных взливов.
- Для защиты аппаратуры от превышения давления предусмотрены предохранительные клапаны.

- Для максимального снижения выбросов опасных веществ в атмосферу при аварийной разгерметизации системы на технологических блоках установлены запорные или отсекающие устройства с дистанционным управлением и временем срабатывания от 12 до 120 секунд.

- Для исключения разгерметизации трубопроводов, подверженных вибрации, опоры этих трубопроводов выполнены тугоподвижными, с хомутом и опорой на специальный фундамент.

- Для изоляции технологических печей от газовой среды при авариях на наружной установке печи оборудованы «паровой завесой».

- Для герметизации движущихся частей механического оборудования предусмотрены специальные типы уплотнений.

- Для предупреждения повышения давления в аппаратах и трубопроводах систем установки предусмотрены предохранительные клапаны со сбросом избыточного давления на факел или на свечу.

- Для защиты оборудования при аварийном состоянии при пожаре предусмотрено аварийное групповое отключение электрооборудования.

- Эксплуатация установки разрешается только при включенных системах ПАЗ.

- Электроснабжение установки выполнено по 1 категории надежности электрообеспечения. Имеются два независимых ввода 6 кВ с которых запитываются все электроприемники. Сигнализация неисправностей выведена в диспетчерскую электроцеха. При кратковременном перерыве в электроснабжении установки, для исключения остановки объекта, на пусковой аппаратуре ответственного оборудования установлены устройства повторного включения (АПВ), обеспечивающие повторный пуск электрооборудования при отсутствии питания в течение 4-5 сек.

- Для операторной и компрессорной имеется аварийное освещение.

В таблице 34 приведены сведения о взрывопожарной и пожарной опасности производственных зданий, помещений, зон и предусмотренные средства пожаротушения.

Таблица 34 – Средства пожаротушения производственных зданий, зон, помещений

Наименование производственных зданий, помещений, наружных установок	Средства пожаротушения
Наружная аппаратура	паротушение фланцев теплообменников на блоках стабилизации, система пенотушения
Трубчатые печи	пар в камеры сгорания, паровая завеса, паровые рукава
Резервуарный парк	пенотушение
Насосная сырья и очистки газов, с насосами подачи МДЭА, ДМДС	система пенотушения, стояки паротушения, огнетушители ОУ
Насосная стабилизации	система пенотушения, стояки паротушения, пароогнетушители
Насосная H ₂ S	система паротушения, огнетушители ОП, ОУ, кошма (в футлярах).
Насосная реагентов	огнетушители ОП, ОУ
Компрессорная	огнетушители ОП, пожарные извещатели пламени Х3301
Горячая насосная	система пенотушения, стояки паротушения, огнетушители ОУ
Маслопункт	система паротушения, огнетушитель ОП или ОУ, пожарные извещатели пламени Х3301, ручные ЕхИП 535-1В
Операторная, РТП, релейное помещение, кабинет начальника установки, макетная, помещение прибористов, операторная, помещение инженера АСТП, помещение газового пожаротушения.	огнетушители ОП, ОУ
Насосная пенотушения	огнетушители ОП, ОУ
Камера вытяжной вентиляции В-3,4 из насосной H ₂ S	огнетушители ОУ, ОП
Венткамера приточная П-1, П-2	огнетушители ОП или ОУ, огнезадерживающие клапаны.
Камера приточной вентиляции П-4; П-5, здание операторной	огнетушители ОУ, ОП
Камера приточной вентиляции П-9, здание ТП-57А	огнетушители ОУ, ОП
Камера приточной вентиляции П-10/1,2,3; П-11, здание РТП-57	огнетушители ОУ, ОП
Помещение машиниста	пожарные извещатели дымовые ИП-212-3 СУ
Слесарная	пожарные извещатели тепловые ИП 103-3-А2-1М, ручные ИПР-3СУ, пожарный кран

5.3 Экологическая безопасность

Эксплуатация установки сопровождается выделениями и выбросами загрязняющих веществ в атмосферу. Выбросы от установки делятся на организованные и неорганизованные.

Организованными выбросами являются сбросы дымовых газов от технологических печей установки через общую дымовую трубу. При сжигании комбинированного топлива в атмосферу с дымовыми газами выбрасываются загрязняющие вещества, такие как диоксид азота, оксид азота, сернистый ангидрид и другие.

К неорганизованным выбросам относятся выбросы через утечки в уплотнениях аппаратов, запорной, регулирующей и предохранительной арматуры, фланцевых соединений, периодические выбросы при капитальном ремонте установки.

Накопление и хранение отходов на территории установки допускается временно, как исключение, в следующих случаях:

- а) при использовании отходов в последующем технологическом цикле с целью их полной утилизации;
- б) при временном отсутствии транспортных средств для вывоза.

При перевозке и захоронении отходов необходимо выполнять требования организационного положения «Порядок обращения с отходами».

Объем образующихся сточных вод и степень их загрязненности определяются технологией переработки нефти. При авариях ремонте аппаратов, оборудования, и трубопроводов категорически запрещается сброс в канализацию нефтяных и химических продуктов, не являющихся сточными водами. Сточные воды, сбрасываемые в заводские сети канализации, не должны содержать вещества, вызывающие коррозию материала труб или их засорение и обрастание. Запрещается сбрасывать в канализацию шламы с установок и от зачистки резервуаров.

Температура производственных сточных вод, сбрасываемых в канализацию, не должна превышать 40 °С.

Основными средствами защиты природной среды от вредных воздействий является строгое соблюдения технологического регламента, технологической дисциплины, герметизация оборудования, применение эффективных уплотнений для насосов и фланцевых соединений.

Объемы выбросов загрязняющих веществ в атмосферу не должны превышать ПДВ, установленные для предприятия на текущий период.

В таблице 35 приведены отходы и способы их утилизации и переработки.

Таблица 35 – Отходы производства [50]

Наименование отхода	Место складирования	Периодичность образования	Способ утилизации	Количество
Отработанный катализатор ГКД-202	Выгружается в металлические бочки и отправляется в цех складирования	Не более 1 раза в 5 лет	Направляется на переработку на лицензированное предприятие	Единовременная выгрузка - 22,0 т
Катализатор HR 526 1.2				Единовременная выгрузка – 56 т
Катализатор HR 538 2.5				Единовременная выгрузка – 24 т
Катализатор АСТ 077				Единовременная выгрузка – 0,63 т

В таблице 36 приведены образующие в производстве сточные воды и способы их утилизации.

Таблица 36 –Сточные воды и способ их утилизации

Наименование стока	Объем сточных вод (м ³ /час)	Способ утилизации	Периодичность выбросов	Место сброса	Установленная норма содержания загрязнений в стоках (мг/л)
Сульфидная вода из С-13, из С-9	0,2	Направляются на установку карбонизации	2 раза в месяц	На установку карбонизация после обезвреживания во II систему промканализации	Содержание сульфидов и бисульфидов не более 50 г/л
Вода от мытья полов, промывки лотков и охлаждения сальников насосов	5,0	Направляются на очистные сооружения	Постоянно	В I систему промливневой канализации	Содержание нефтепродуктов не более 500 мг/л
Вода от промывки и пропарки аппаратов	10,0	Направляются на очистные сооружения	1 раз в 2 года	В I систему промливневой канализации	Содержание нефтепродуктов не более 500 мг/л
Подтоварная вода	1,0	Направляются на очистные сооружения	Постоянно	В I систему промливневой канализации	Содержание нефтепродуктов не более 500 мг/л

5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Работа установки полностью зависит от надлежащего функционирования всего оборудования и от непрерывной подачи сырья, пара, топливного газа, воздуха КИП и электроэнергии. Прекращение подачи любого из данных компонентов или отказ какой-либо части оборудования приведет к нарушению нормальной работы и может потребовать полной остановки установки.

Степень нарушения работы зависит от того, как быстро будет обнаружена неисправность, и какие меры по ее устранению будут приняты.

Отказы в снабжении установки во многих случаях вызваны условиями, возникающими за ее пределами. Продолжительность таких перерывов в снабжении может изменяться, и это может решающим образом влиять на характер принимаемых мер.

Все необходимые действия персонала определяются степенью серьезности и продолжительности отказа какой-либо системы. Операторы должны заранее тщательно изучить меры, которые необходимо предпринять в таких ситуациях.

Случаи, вызывающие нарушения технологического режима всей установки и создающие угрозу вывода из строя оборудования, а также способные повлечь за собой аварию и угрожающие здоровью обслуживающего персонала, квалифицируются как аварийные.

При возникновении аварийного положения на установке обслуживающий персонал должен немедленно принять соответствующие меры, сообщить диспетчеру завода и руководству цеха; в случае необходимости вызывать пожарный расчет, газоспасательную службу, скорую помощь.

Аварийными ситуациями на установке являются:

1. прекращение подачи сырья на установку;
2. прекращение подачи свежего водородсодержащего газа;
3. остановка циркуляционного компрессора;
4. прогар змеевика печей;

5. прекращение подачи регенерированного раствора МДЭА на орошение абсорберов;
6. прекращение подачи оборотной воды I системы;
7. прекращение подачи водяного пара;
8. прекращение подачи электроэнергии;
9. прекращение подачи воздуха КИП;
10. разгерметизация аппаратов и трубопроводов, работающих под давлением;
11. попадание конденсата в линию топливного газа к печам;
12. нарушение в системах водоснабжения;
13. нарушение в системах канализации.

В случаях аварий и производственных инцидентов обслуживающий персонал должен действовать согласно плану локализации аварийных ситуаций (ПЛАС).

1. Прекращение подачи сырья

При прекращении подачи сырья в тройник смешения резко возрастает температура на выходе из печи и в реакторе, что может повлечь за собой прогар труб змеевика печи и снижение активности катализатора в результате его перегрева.

При падении расхода сырья до 40 м³/час от сырьевых насосов срабатывает звуковая и световая сигнализация.

Технологический персонал обязан:

1. Продублировать отсечку технологического топлива к печам перекрыть запорную арматуру по топливу, подать пар в камеру сгорания.
2. Продублировать остановку сырьевого насоса по блокировке. Перекрыть арматуру на сырьевом насосе и на клапанной сборке по расходу сырья в тройник смешения.
3. Настроить циркуляцию ВСГ по блокам, закрыть перетоки из сепараторов.

2. Прекращение подачи свежего ВСГ

Технологический персонал обязан:

1. Перекрыть арматуру на щите отдува и на приеме свежего ВСГ.

При длительном отсутствии и падении давления на блоках:

2. Остановить сырьевые насосы и закрыть выкидные задвижки.
3. Вывести установку на отдельную циркуляцию, перекрыть перетоки из сепараторов
4. Провести газовую циркуляцию на блоках со снижением температуры.
5. Закрыть выход продукта с установки.

3. Остановка центробежного компрессора

При падении расхода ВСГ на блок до 16 000 нм³/час срабатывает звуковая и световая сигнализация.

Технологический персонал обязан:

1. Убедиться в отсутствии подачи топлива к форсункам печи, подать пар в камеры сгорания. Перекрыть запорную арматуру на компрессоре.
2. Перекрыть перетоки из сепараторов, перекрыть выход с установки.
3. Наладить циркуляцию по блокам стабилизации по малому.
4. По возможности поддерживать давление на реакторном блоке.

4. Прогар змеевика печи реакторного блока

При повышении температуры на выходе из радиантной камеры печи до 950 °С срабатывает звуковая и световая сигнализация.

Технологический персонал обязан:

1. Продублировать отсечку технологического топлива к печам, подачу пара в объем печи, перекрыть запорную арматуру по топливу, закрыть воздушные заслонки на форсунках, закрыть шибер печи, включить паровую завесу на печи (и рядом стоящую).

2. Продублировать остановку компрессора по блокировке. Перекрыть запорную арматуру на входе и нагнетании.

3. Продублировать остановку сырьевого насоса по блокировке. Перекрыть арматуру на сырьевом насосе и на клапанной сборке по расходу сырья в тройник смешения.

4. Принять азот на реакторный блок и держать под избыточным давлением во избежание подсоса воздуха в систему

5. Перекрыть перетоки на сепараторах.

6. Блок стабилизации вывести на циркуляцию по малому кольцу.

5. Прекращение подачи регенерированного раствора МДЭА на орошение абсорберов

Технологический персонал обязан:

1. Пустить резервный насос.

В случае невозможности пуска резервного насоса:

2. Перекрыть арматуру на выкиде и приеме центрального насоса.

3. Если неполадку не устранить в течение 1,5-2 часов, приступить к нормальной остановке установки.

7. Прекращение подачи оборотной воды I системы

Технологический персонал обязан:

1. Выяснить причину и длительность отсутствия воды у диспетчера завода

В случае невозможности перевода на подпитку пожарной водой:

2. Перекрыть задвижки на входе воды в холодильники.

3. Максимально загрузить эл.двигатели воздушных холодильников;

4. Настроить циркуляцию по блоку стабилизации;

5. В случае невозможности перевода на пожарную воду приступить к остановке установки.

8. Прекращение подачи пара

При уменьшении расхода пара и прекращении его поступления на установку технологический персонал обязан:

1. Перекрыть арматуру на теплообменниках, на форсунках печей;

2. При отсутствии подачи пара более 30 минут, установку остановить.

9. Прекращение подачи электроэнергии

Прекращение подачи электроэнергии приводит к остановке компрессоров, насосов, воздуходувок, вентиляторов и приборов КИП. При отключении электроэнергии на один ввод срабатывает система автоматического включения резерва (АВР). Если АВР не сработала или отключаются оба ввода, технологический персонал обязан:

1. Перекрыть запорную арматуру на центральном насосе.
2. Потушить печи, закрыть задвижки по топливу, дать пар в камеры сгорания.
3. Перекрыть запорную арматуру на компрессорах и сепараторах.
4. Перекрыть перетоки на колоннах.
5. Установить тумблеры всех электродвигателей в положение «выключено».
6. По возможности поддерживать давление на реакторном блоке.

10. Прекращение подачи воздуха к приборам КИП

При снижении давления воздуха КИП до 3 кгс/см² сработает световая и звуковая сигнализация. Необходимо выяснить причину снижения давления через диспетчера. При невозможности подачи воздуха технологический персонал обязан:

1. Продублировать отсечку технологического топлива к печам, подачу пара в объем печи, перекрыть запорную арматуру по топливу, закрыть воздушные заслонки на форсунках, закрыть шибер печи.
2. Включить паровую завесу на печи (и рядом стоящую).
3. Продублировать остановку сырьевых насосов.
4. Провести аварийную остановку установки.

11. Разгерметизация аппаратов и трубопроводов, работающих под давлением

Технологический персонал обязан:

1. Вызвать службы ВГСО, предупредить ВПЧ, сообщить диспетчеру.
2. Удалить из опасной зоны всех работающих.

3. Потушить печи, перекрыть топливо к печам.
4. Снять сырье, остановить сырьевые насосы.
5. Остановить центральные компрессоры.
6. Остановить блок, где произошла разгерметизация.
7. Отсечь задвижками дефектный участок, сбросить давление.

12. Попадание конденсата в линию топливного газа

Технологический персонал обязан:

1. Потушить газовые форсунки на печах;
2. Вывести гидрогенизат в резервуарный парк;
3. Проверить уровень в ректификационной колонне;

13. Нарушение в системах канализации

Старший оператор обязан сообщить диспетчеру завода и дежурному цеха, принять меры по предотвращению разлива нефтепродуктов содержащихся в канализационных стоках. Направить сток по поверхности покрытия за границу установки путем организации валиков из песка или другого подсобного материала, настроить при помощи эжектора, гидроэлеватора перекачку сточных вод помимо места подпора. После ликвидации аварии и освобождении территории установки от стоков, проверить все приямки, каналы и откачать попавшие в них нефтесодержащие стоки.

5.5 Специальные правовые нормы трудового законодательства

Для сотрудников, работающих на установке гидроочистки, применимы следующие специальные нормы трудового законодательства:

1. Статья 92 ТК РФ. Сокращенная продолжительность рабочего времени;
2. Статья 94 ТК РФ. Продолжительность ежедневной работы (смены);
3. Статья 117 ТК РФ. Ежегодный дополнительный оплачиваемый отпуск работников, занятым на работах с вредными и (или опасными) условиями труда;
4. Статья 121 ТК РФ. Исчисление стажа работы, дающего право на ежегодные оплачиваемые отпуска;

5. Статья 126 ТК РФ. Замена ежегодно оплачиваемого отпуска денежной компенсацией;

6. Статья 146 ТК РФ. Оплата труда в особых условиях.

7. Статья 147 ТК РФ. Оплата труда работников, занятых на работах с вредными и (или) опасными условиями труда.

8. Постановлением Правительства РФ № 870;

9. Статья 212 ТК РФ. Обязанности работодателя по обеспечению безопасных условий и охраны труда;

10. Статья 212 ТК РФ. Право работника на труд в условиях, отвечающих требованиям охраны труда;

11. Статья 222 ТК РФ. Выдача молока и лечебно-профилактического питания.

12. Приказ Минздравсоцразвития РФ от 16.02.2009 № 45н.

Здания, помещения, рабочие места должны удовлетворять требованиям [51, 52].

Заключение

В результате исследования были построены трехмерные модели распределения концентраций веществ в реакционной зоне реактора гидроочистки. Для построения трехмерных моделей программный пакет Comsol позволяет использовать как изоповерхности концентраций, так и поверхности концентраций.

Концентрации сераорганических соединений быстро уменьшается при входе в реакционную зону.

Изученные сераорганические соединения имеют одинаковый характер зависимости распределения средних концентраций от времени по длине реактора и в гранулах. Средняя концентрация сераорганических соединений в гранулах составляет порядок 10^{-9} моль/м³.

Для водорода и сероводорода средние концентрации в слое катализатора и гранулах почти совпадают. Наблюдается небольшое запаздывание средней концентрации в гранулах от средней концентрации в слое катализатора.

Максимальная концентрация исходных сераорганических соединений на выходе из реактора достигается к 40-ой секунде от начала процесса. Максимальная концентрация продуктов десульфуризации достигается примерно к 250 с.

Степень превращения метилдибензотиофена составляет 44,4%, диметилдибензотиофена – 44,8 %, триметилдибензотиофена – 46,5 %, тиантрена – 44,9%.

Список публикаций студента

1. Г.А. Шевченко, Н.И. Кривцова. Влияние сернистых соединений на смазывающую способность дизельных топлив // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2015. № 2. С. 45–58.

2. Шевченко Г.А., Влияние дибензотиофена на смазывающую способность дизельных топлив / Г.А. Шевченко, Н.И. Кривцова // Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XVII Международной науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых, имени профессора Л.П. Кулёва, посвященной 120-летию Томского политехнического университета (г. Томск, 17–20 мая 2016 г.) / Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2016. – С. 398-399.

Список использованных источников

1. Г.А. Шевченко, Н.И. Кривцова. Влияние сернистых соединений на смазывающую способность дизельных топлив // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2015. № 2. С. 45–58.
2. Шевченко Г.А., Влияние дибензотиофена на смазывающую способность дизельных топлив / Г.А. Шевченко, Н.И. Кривцова // Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XVII Международной науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых, имени профессора Л.П. Кулёва, посвященной 120-летию Томского политехнического университета (г. Томск, 17–20 мая 2016 г.) / Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2016. – С. 398-399.
3. Yoon J. Y. et al. Design of a high temperature chemical vapor deposition reactor in which the effect of the condensation of exhaust gas in the outlet is minimized using computational modeling //Journal of Crystal Growth. – 2016. – Т. 435. – С. 84-90.
4. Shin M. S. et al. Modeling a channel-type reactor with a plate heat exchanger for cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis //Fuel Processing Technology. – 2014. – Т. 118. – С. 235-243.
5. Diglio G. et al. Simulation of hydrogen production through chemical looping reforming process in a packed-bed reactor //Chemical Engineering Research and Design. – 2016. – Т. 105. – С. 137-151.
6. Zhao Z. et al. Design of a rotary reactor for chemical-looping combustion. Part 1: Fundamentals and design methodology //Fuel. – 2014. – Т. 121. – С. 327-343.
7. Huang X. et al. A computationally efficient multi-scale simulation of a multi-stage fixed-bed reactor for methanol to propylene reactions //Fuel Processing Technology. – 2016.
8. Ghasemzadeh K., Andalib E., Basile A. Evaluation of dense Pd–Ag membrane reactor performance during methanol steam reforming in comparison with autothermal reforming using CFD analysis //International Journal of Hydrogen Energy. – 2015.

9. Dong Y. et al. Effect of the catalyst pore structure on fixed-bed reactor performance of partial oxidation of n-butane: A simulation study //Chemical Engineering Science. – 2016. – T. 142. – C. 299-309.
10. Palma V. et al. Experimental and numerical investigations on structured catalysts for methane steam reforming intensification //Journal of Cleaner Production. – 2016. – T. 111. – C. 217-230.
11. Vázquez F. V. et al. Reactor design and catalysts testing for hydrogen production by methanol steam reforming for fuel cells applications //International Journal of Hydrogen Energy. – 2015.
12. Pret M. G. et al. Thermal design, modeling and validation of a steam-reforming reactor for fuel cell applications //Chemical Engineering Research and Design. – 2015. – T. 104. – C. 503-512.
13. Götz D., Kuhn M., Claus P. Numerical modelling and performance studies of the original and advanced TEMKIN reactor in laboratory scale testing of industrial egg shell catalysts for the selective hydrogenation of acetylene //Chemical Engineering Research and Design. – 2015. – T. 94. – C. 594-604.
14. Martínez F. L. D. et al. Modelling and simulations of a monolith reactor for three-phase hydrogenation reactions—Rules and recommendations for mass transfer analysis //Catalysis Today. – 2016.
15. Sajjadi B. et al. Investigation of convection and diffusion during biodiesel production in packed membrane reactor using 3D simulation //Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2014. – T. 20. – №. 4. – C. 1493-1504.
16. Shin M. S. et al. Computational fluid dynamics model of a modular multichannel reactor for Fischer–Tropsch synthesis: Maximum utilization of catalytic bed by microchannel heat exchangers //Chemical engineering journal. – 2013. – T. 234. – C. 23-32.
17. Willauer H. D. et al. Modeling and kinetic analysis of CO₂ hydrogenation using a Mn and K-promoted Fe catalyst in a fixed-bed reactor //Journal of CO₂ Utilization. – 2013. – T. 3. – C. 56-64.

18. Mahecha-Botero A. et al. Pure hydrogen generation in a fluidized bed membrane reactor: application of the generalized comprehensive reactor model //Chemical Engineering Science. – 2009. – T. 64. – №. 17. – C. 3826-3846.
19. Baggio P. et al. Experimental and modeling analysis of a batch gasification/pyrolysis reactor //Energy Conversion and Management. – 2009. – T. 50. – №. 6. – C. 1426-1435.
20. Chein R. Y., Chen W. Y., Yu C. T. Numerical Simulation of Carbon Dioxide Methanation Reaction for Synthetic Natural Gas Production in Fixed-bed Reactors //Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2016.
21. Karakaya M., Avci A. K. Microchannel reactor modeling for combustion driven reforming of iso-octane //International journal of hydrogen energy. – 2011. – T. 36. – №. 11. – C. 6569-6577.
22. Chabot G. et al. A mathematical modeling of catalytic milli-fixed bed reactor for Fischer–Tropsch synthesis: Influence of tube diameter on Fischer Tropsch selectivity and thermal behavior //Chemical Engineering Science. – 2015. – T. 127. – C. 72-83.
23. Shin M. S. et al. Modeling a channel-type reactor with a plate heat exchanger for cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis //Fuel Processing Technology. – 2014. – T. 118. – C. 235-243.
24. Dong Y. et al. Effect of the catalyst pore structure on fixed-bed reactor performance of partial oxidation of n-butane: A simulation study //Chemical Engineering Science. – 2016. – T. 142. – C. 299-309.
25. Bakhtiary-Davijany H. et al. Characteristics of an integrated micro packed bed reactor-heat exchanger for methanol synthesis from syngas //Chemical engineering journal. – 2011. – T. 167. – №. 2. – C. 496-503.
26. Sadooghi P., Rauch R. Experimental and modeling study of catalytic steam reforming of methane mixture with propylene in a packed bed reactor //International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2014. – T. 78. – C. 515-521.
27. Mascia M. et al. Electrochemical treatment of water containing *Microcystis aeruginosa* in a fixed bed reactor with three-dimensional conductive diamond anodes //Journal of Hazardous Materials. – 2016.

28. Gateau P. Design of Reactors and Heat Exchange Systems to Optimize a Fuel Cell Reformer //Proceedings of the COMSOL Users Conference. – 2007.
29. Hong J. et al. TAP investigation of hydrogen and carbon monoxide adsorption on a silica-supported cobalt catalyst //Applied Catalysis A: General. – 2010. – Т. 375. – №. 1. – С. 116-123.
30. Hu G. et al. Optimization and parametric analysis of PEMFC based on an agglomerate model for catalyst layer //Journal of the Energy Institute. – 2014. – Т. 87. – №. 2. – С. 163-174.
31. Zavarukhin S. G., Kuvshinov G. G. The kinetic model of formation of nanofibrous carbon from CH₄-H₂ mixture over a high-loaded nickel catalyst with consideration for the catalyst deactivation //Applied Catalysis A: General. – 2004. – Т. 272. – №. 1. – С. 219-227.
32. Borisova E. A., Adler P. M. Deposition in porous media and clogging on the field scale //Physical Review E. – 2005. – Т. 71. – №. 1. – С. 016311.
33. Абдулина Р.М. Отчет об общеинженерной практике в Институте Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН / Р.М. Абдулина; ТПУ, Каф. Химической технологии топлива и химической кибернетики. – Томск, 2007. – 21 с.
34. Ушева. Н.В. Макрокинетика химических процессов и расчет реакторов: учебное пособие / Н. В. Ушева, А. В. Кравцов; Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ), Институт природных ресурсов (ИПР), Кафедра химической технологии топлива и химической кибернетики. – 2-е изд. – Томск: Изд-во ТПУ, 2013.
35. Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. – Химия. Ленингр. отд-ние, 1982.
36. Гаврикова Н.А. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно-методическое пособие / Н.А. Гаврикова, Л.Р.Тухватулина, И.Г.Видяев, Г.Н.Серикова, Н.В.Шаповалова; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 73 с.

37. Борзов А.Н., Лисицын Н.В., Сотников В.В., Сибаров Д.А, Управление процессом гидроочистки дизельного топлива // Математические методы в технике и технологии-2005: Сб. тр. 18-й Междунар. науч. конф - Казань., 2005 - Т. 10.-С. 160-163.

38. Сотников В.В., Борзов А.Н., Сибаров Д.А., Лисицын Н.В. Программный продукт "Моделирование и управление процессом гидроочистки ДТ" Гидроочистка ДТ // Свидетельство об официальной регистрации программ для ЭВМ 2005611122. Офиц. бюл. российского агентства по патентам и товарным знакам

39. Arce-Medina E., Paz-Paredes J. I. Artificial neural network modeling techniques applied to the hydrodesulfurization process //Mathematical and Computer Modelling. – 2009. – Т. 49. – №. 1. – С. 207-214.

40. Генеральное соглашение между общероссийскими объединениями профсоюзов, общероссийскими объединениями работодателей и Правительством Российской Федерации на 2014 – 2016 годы.

41. ГОСТ 12.0.009-2009 «Система управления охраной труда на малых предприятиях. Требования и рекомендации по применению».

42. Трудовой кодекс Российской Федерации.

43. ГОСТ 12.1.005-88. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

44. ГОСТ 12.0.230-07. Система безопасности труда. Системы управления охраной труда. Общие требования.

45. ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

46. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Изд.7-е, пер. и доп. В трёх томах. Том III. Неорганические и элементоорганические соединения / Под ред. Н. В. Лазарева и И. Д. Гадаскиной. Л.: Химия, 1977.

47. Приказ Минздравсоцразвития России от 09.12.2009 N 970н "Об утверждении Типовых норм бесплатной выдачи специальной одежды,

специальной обуви и других средств индивидуальной защиты работникам нефтяной промышленности, занятым на работах с вредными и (или) опасными условиями труда, а также на работах, выполняемых в особых температурных условиях или связанных с загрязнением"

48. РД 34.21.122 "Инструкцией по проектированию и устройству молниезащиты зданий и сооружений"

49. Санитарно-эпидемиологическое заключение «Катализатор гидроочистки ГКД-202», №63.01.06.217.П.001271.07.01 от 02.06.2001 г.

50. Санитарно-эпидемиологическое заключение «Катализаторы для нефтепереработки HR 526, HR 538, АСТ 077», №77.01.03.217.П.013664.03.10 от 10.03.2010 г.

51. СН 245-71 «Санитарные нормы проектирования промышленных предприятий», СН 181-70 «Указания по проектированию цветовой отделки интерьеров производственных зданий промышленных объектов».

52. СН 245-71 «Санитарные нормы проектирования промышленных предприятий», СН 181-70 «Указания по проектированию цветовой отделки интерьеров производственных зданий промышленных объектов».

**Приложение А
(обязательное)**

Раздел 1

Models of chemical reactors in the COMSOL software package

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ41	Шевченко Геннадий Александрович		

Консультант кафедры ХТТ и ХК:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Кривцова Н.И.	к.т.н., доцент		

Консультант – лингвист кафедры иностранных языков:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Сыскина А.А.	к.ф.н., доцент		

1 Models of chemical reactors in the COMSOL software package

1.1 A Multiscal 3D packed bed reactor

The packed bed reactor is used in heterogeneous catalytic processes and is one of the most common reactors in the chemical industry. Its basic design is a column filled with porous catalyst particles, and in some cases the reactor also has a specially designed bottom plate through which the reaction mixture enters. The catalyst particles can be contained within a supporting structure, such as tubes or channels, or they can be packed in one single compartment in the reactor.

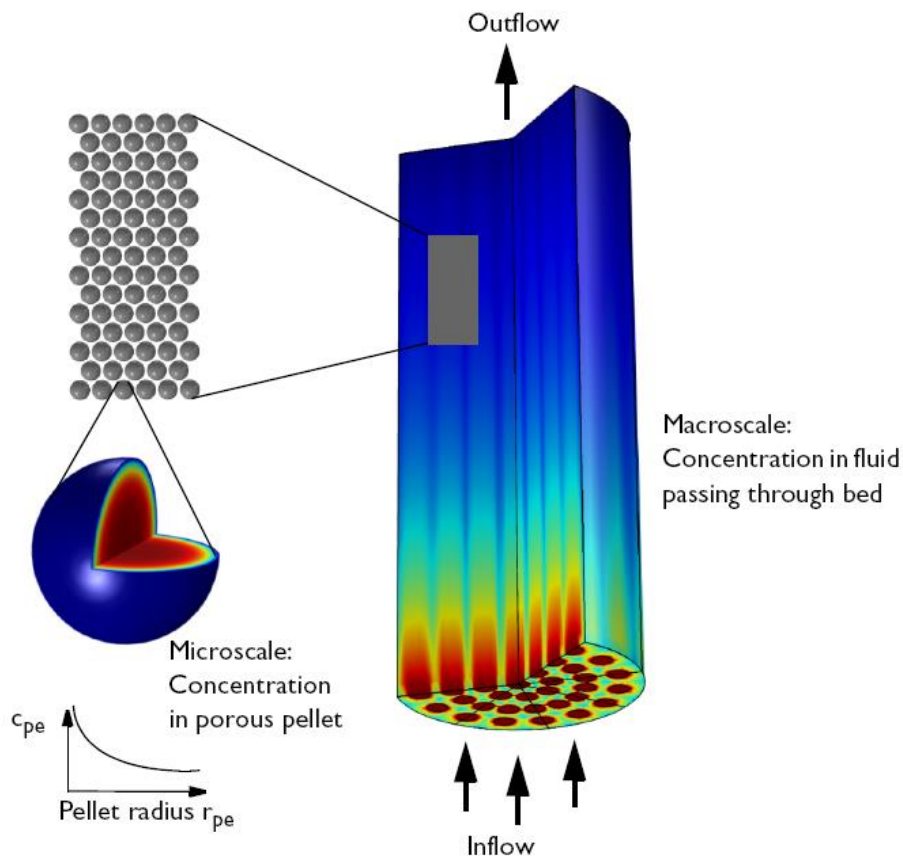


Figure 1 – An example of the macroscale (bed volume with entry holes) and the microscale (pellet) of a packed bed reactor.

The bed with the packed catalyst particles makes the modeling of mass transport and reactions in the reactor a challenge. The challenge is that species transport and reaction occur in dimensions of different orders of magnitude:

As such, the problem is regarded as a multiscale problem. The COMSOL feature Reactive Pellet Bed, available with the Transport of Diluted Species interface, is dedicated to these multiscale problems. In the macropores between the dumped pellets, and inside the catalyst pellets in micropores.

The structure between particles in the bed is described as a macroporous material of meter dimensions. The particle radii are often in the order of 1 mm. The pores inside the catalyst particles form the microscale structure of the bed. The pore radii in the particles are often between 1 and 10 microns. There are two porosities that are important: bed porosity (macroscale) and pellet porosity (microscale). Sometimes such models are called double-porosity models.

1.1.1 Macrascale equations

The pressure drop along the reactor is described by Ergun equation and is solved with a Coefficient Form PDE:

$$-\frac{dP}{dx} = \frac{150\mu u}{D_p^2} \cdot \frac{(1 - \varepsilon_b)^2}{\varepsilon_b^3} + \frac{1,75\rho u^2}{D_p} \cdot \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b^3} \quad (1)$$

In equation 1 P is the pressure (Pa), ε_b the porosity, D_p the particle diameter (m), μ denotes the gas viscosity (Pa·s), ρ the gas density (kg/m³), and x the reactor length coordinate (m). u is the reactor flow velocity (m/s) that depends on the pressure and velocity of the feed (m/s), as described by equation 2:

$$\nabla(-D_i \nabla c_i + c_i u) = Ri \quad (2)$$

The reaction rate R source term (mol/m³·s) depends on the transport inside the catalyst particles. The molar flux at the outer surface of the particles multiplied by the available outer surface area of the particles per unit volume gives the proper source term:

$$R = (1 - \varepsilon_b) \cdot A_p (N \cdot n) \text{ для } r = r_p \quad (3)$$

In equation 6, ε_b is the bed porosity, N denotes the flux vector inside the porous particle (mol/ (m³·s)) and n is the outward unit vector normal to the particle surface. The equation is only valid at the particle surface, where the independent

radius variable r (introduced below) equals the particle radius, r_p . Furthermore, A_p denotes the pellet surface to volume ratio (m^2/m^3). This property is related to the pellet radius as:

$$A_p = \frac{3}{r_p} \quad (4)$$

1.1.2 Microscale equations

To properly calculate R , mass balances are required for the catalyst pellet interior, that is, the microscale. In the catalyst pores, mass transport can be assumed to take place by diffusion only. If the pellets are selected with spherical and dimensionless coordinates the following equation applies:

$$\nabla \cdot \left(- \left(\frac{r}{r_p} \right)^2 D_{cp} \nabla c_p \right) + \left(\frac{r}{r_p} \right)^2 R_p = 0, \text{ для } 0 < r < 1 \quad (5)$$

Here, D_{cp} is the diffusion coefficient in the particle, c_p is the species concentration in the particle, and R_p is the reaction rate for the heterogeneous reaction in the particle. r (SI unit: m) is the independent variable for the position along the radius of the particle.

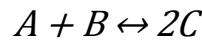
Equation 5 is modeled with a Transport of Diluted Species interface with corrections for spherical coordinates and dimensionless particle radius. The boundary conditions are symmetry at the center of the particle and concentration at the surface. The latter is described by $c_p = \varepsilon c$ where c and c_p represent the species concentrations in the bulk and in the particle, respectively, and ε is the catalyst porosity. The concentration at the surface of the particle is equal to the concentration outside the particle compensated to account for the part of the particle volume that is occupied by solid catalyst support.

The concentration distribution in the particle gives the molar flux at every point along the reactor. This implies that the source term (equation 3) in the macroscale mass balance becomes:

$$R = (1 - \varepsilon_b) \cdot A_p (-D_{pc} \nabla c_p \cdot n) \quad (6)$$

This type of problem exists for many chemical reaction engineering applications and is often solved by using an analytical approximation of the solution to the microscale mass balance. However, such an approach cannot be used for complicated reaction mechanisms involving several reaction species. The approach shown here is general and can be used for very complex reaction mechanisms involving a large number of species.

The reversible catalytic chemical reaction occurs inside a pellet. The reactant species A and B forms a product C:



The reaction kinetics are assumed to be equimolecular and are set up with the Chemistry interface. The automatic reaction rate can thus be used and has the following form:

$$r = k^f c_A c_B - k^r c_C^2 \quad (7)$$

where k is the rate factor (SI unit: m³/(mol·s)) with the superscripts f and r denoting the forward and reverse reaction, respectively. c_i is the concentration (SI unit: mol/m³) of species i. The forward reaction constant is defined with the inbuilt Arrhenius expression and the reverse is computed with the equilibrium constant of the reaction.

The reaction inside the pellets is added to the mass balances in the Transport of Diluted Species interface with the Reactive Pellet Bed feature. This feature has a predefined extra dimension (1D) on the normalized radius ($r = r_{\text{dim}}/r_{\text{pe}}$) of the pellet particle. The mesh on the extra dimension has a default of 10 elements with a cubic root sequence distribution. If spherical pellets are selected, the following spherical diffusion/reaction equation is set up and solved along the pellet radius for each species i:

$$4\pi N \left\{ r^2 r_{\text{pe}} \varepsilon_{\text{pe}} \frac{\partial c_{\text{pe},i}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} \left(-r^2 D_{\text{pe},i} \frac{\partial c_{\text{pe},i}}{\partial r} \right) \right\} = r^2 r_{\text{pe}}^2 R_{\text{pe},i} \quad (8)$$

Here, r is a dimensionless radial coordinate that goes from 0 (center) to 1 (pellet surface), r_{pe} is the pellet radius, and N the number of pellets per unit volume of bed. The advantage of formulating Equation 1 on a dimensionless 1D geometry is that the pellet radius can be changed without changing the geometry limits.

D_{pe} is an effective diffusion coefficient (SI unit: m^2/s) and $R_{pe,i}$ is the reaction source term (SI unit: $mol/(m^3 \cdot s)$). Note that the latter term is taken per unit volume of porous pellet material.

At the pellet-fluid interface, a film condition assumption is made. The flux of mass across the pellet-fluid interface into the pellet is possibly rate determined by the resistance to mass transfer on the bulk fluid side. The resistance is expressed in terms of a film mass transfer coefficient, h_{Di} , such that:

$$N_{i,inward} = h_{D,i}(c_i - c_{pe,i}) \quad (9)$$

Table 1 – Summary of input data

H_r	1 [m]	Height of the packed bed reactor
R_r	0.2 [m]	Radius of packed bed reactor
ρ_b	0.51 [g/cm ³]	Density of packed bed
ρ_{pe}	0.68 [g/cm ³]	Density individual pellet
ε_b	1- ρ_b/ρ_{pe}	Macroscale porosity (of bed)
ε_{pe}	0.70 (-)	Microscale porosity (of pellet)
r_{pe}	0.5 [mm]	Pellet radius (spherical shape)
$D_{pe,A}$	1.5e-9 [m ² /s]	Diffusion coefficient of A in pellet
$D_{pe,B}$	2e-9 [m ² /s]	Diffusion coefficient of B in pellet
$D_{pe,C}$	0.5e-9 [m ² /s]	Diffusion coefficient of C in pellet
A	2e12 [m ³ /(mol s)]	Frequency factor reaction
E	75000 [J/mol]	Activation energy reaction
K_{eq0}	1000	Equilibrium reaction constant
kappa	1.88e-10 [m ₂]	Permeability of Bed
CA_in	1 [mol/m ³]	Inlet concentration A
CB_in	1 [mol/m ³]	inlet concentration B
CC_in	0 [mol/m ³]	inlet concentration C
DA	1e-8 [m ² /s]	Diffusion coefficient of A in bed
DB	1.5e-8 [m ² /s]	Diffusion coefficient of B in bed
DC	0.5e-8 [m ² /s]	Diffusion coefficient of C in bed
pDarcy	0.4 [atm]	Inlet pressure offset

This model allows us to construct the velocity distribution, concentration of reactant in the bed and in the pellet and et al (Figure 2).

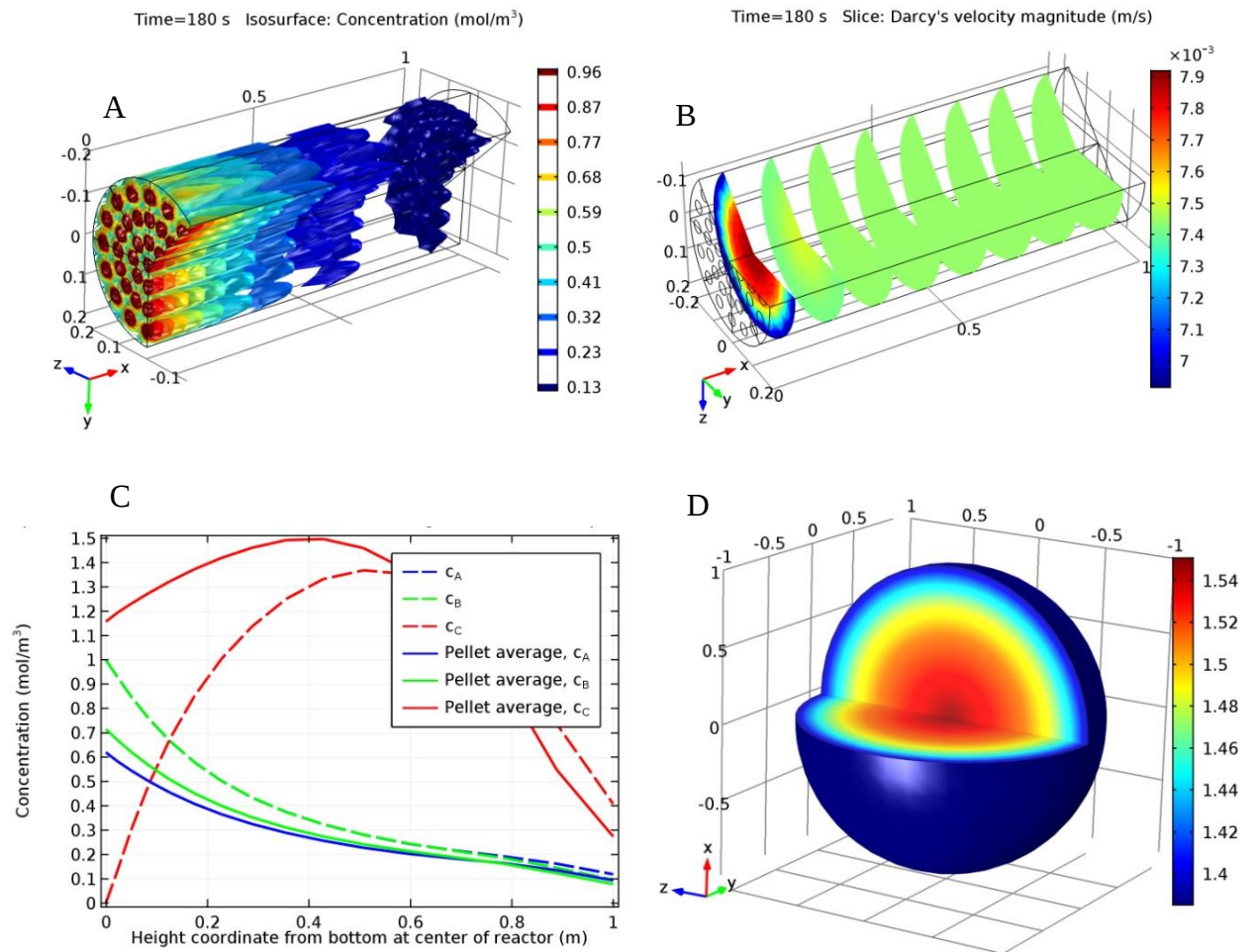


Figure 2 – Model of packed bed reactor. A – isosurface concentration of reactants; B – velocity distribution on the macroscale; C –average concentration of the species in reactor bed and within the pellets along the reactor height; D – concentration of species C in the pellet

1.2 Model of steam reformer

This example illustrates the modeling of a steam reformer, serving a stationary fuel cell unit with hydrogen. The tightly coupled system of mass, energy, and momentum equations used to describe the system is readily set up using the predefined physics interfaces of the Chemical Reaction Engineering Module.

In fuel cell power generators, a steam reformer unit typically produces the hydrogen needed for the cell stack. Figure 3 shows the geometry of such a system. The reformation chemistry occurs in a porous catalytic bed where energy is supplied through heating tubes to drive the endothermic reaction system. The reactor is enclosed in an insulating jacket.

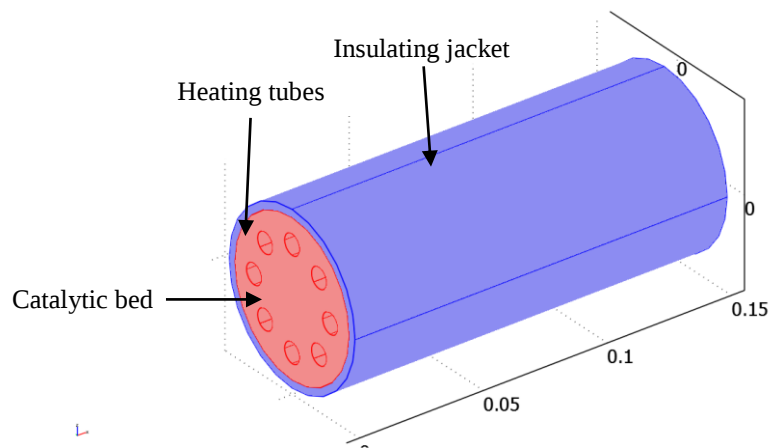


Figure 3 – Geometry of the steam reformer unit

Propane and steam are mixed in stoichiometric amounts and enter through the inlet of the reactor. For heating purposes, hot gases from a burner are passed in the opposite direction, through a number of tubes perforating the reactor bed.

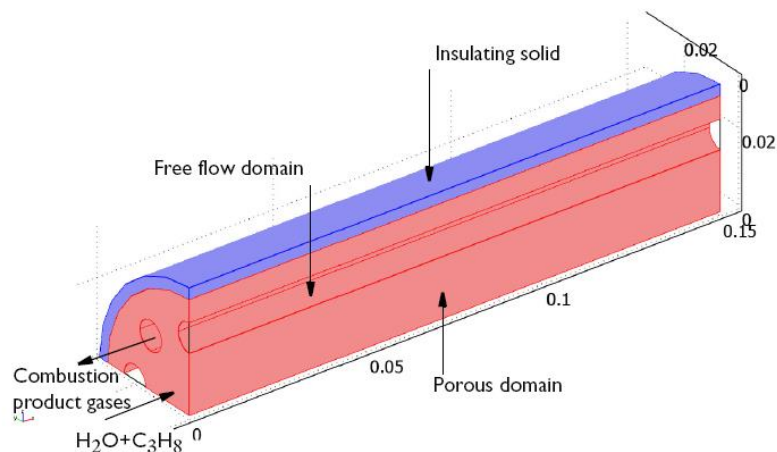
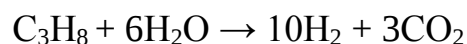


Figure 4 – Making use of symmetry, the modeling domain is reduced to a quarter of the full geometry

In the reformer, water and propane react to form hydrogen and carbon dioxide:



An overall kinetic model has been established from experiments [28], where the reaction rate (SI unit: mol/(m³·s)) has been founded to be first order in the propane concentration:

$$r = kc_{C_3H_8} \quad (10)$$

The rate constant is temperature dependent according to:

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{E}{R_g T}\right)$$

where A is $7 \cdot 10^5$ (SI unit: 1/s) and E is 83.14 (SI unit: kJ/mol).

The flow of gaseous species through the reformer bed is described by Darcy's law:

$$\nabla \cdot \left(\rho \left(-\frac{k}{\eta} \nabla p_{sr} \right) \right) = 0 \quad (11)$$

Here, ρ denotes the gas density (SI unit: kg/m³), η the viscosity (SI unit: Pa·s), κ the permeability of the porous medium (SI unit: m²), and p_{sr} is the pressure in the reformer bed (SI unit: Pa). The Darcy's law equation is in this example solved with the Darcy's law interface.

The inlet and outlet boundary conditions describe a 75 Pa pressure drop across the bed. All other boundaries are impervious, corresponding to the condition:

$$-\frac{k}{\eta} \nabla p_{sr} \cdot n = 0 \quad (12)$$

A one-equation approach is used to describe the average temperature distribution in the porous bed:

$$(\rho C_p)_t \frac{\partial T_{sr}}{\partial t} + \nabla \cdot (-k_{sr} \nabla T_{sr}) + (\rho C_p)_f u \cdot \nabla T_{sr} = Q \quad (13)$$

The volumetric heat capacity of the bed is given by:

$$(\rho C_p)_t = \varepsilon (\rho C_p)_f + (1 - \varepsilon) (\rho C_p)_s \quad (14)$$

In the above equations, the indices “f” and “s” denote fluid and solid phases, respectively, and ε is the volume fraction of the fluid phase. Furthermore, T_{sr} is the temperature (SI unit: K) and k_{sr} the thermal dispersion (SI unit: W/(m·K)) of the

reformer bed. Q represents a heat source (SI unit: W/m³), and u the fluid velocity (SI unit: m/s). The equation is modeled using the Heat Transfer in Fluids interface.

Assuming that the porous medium is homogeneous and isotropic, the steady-state equation becomes:

$$\nabla \cdot (-k_{sr} \nabla T_{sr}) + (\rho C_p)_t \cdot u \nabla T_{sr} = Q \quad (15)$$

The heat source due to reaction is:

$$Q = \Delta H_r \cdot r \quad (16)$$

where, r is reaction rate. The steam reformation of propane is endothermic, with an enthalpy of reaction of $\Delta H_r = 4.1 \cdot 10^5$ J/mol.

Equation 1 also accounts for the conductive heat transfer in the insulating jacket. As no reactions occur in this domain, the description reduces to:

$$\nabla \cdot (-k_i \nabla T_{sr}) = 0 \quad (17)$$

where k_i is the thermal conductivity (W/(m·K)) of the insulating material.

The temperature of the gas is 700 K at the inlet. At the outlet, it is assumed that convective heat transport is dominant:

$$n \cdot (-k_{sr} \nabla T_{sr}) = 0 \quad (18)$$

The heat exchange between the bed and the tubes is described by:

$$q = h_t (T_{sr} - T) \quad (19)$$

where h_t is the heat transfer coefficient (SI unit: W/(m²·K)) and T is the temperature (K) of the heating tubes. A similar expression describes the heat flux from the insulating jacket to the surroundings:

$$q = -h_j (T_{sr} - T_{amb}) \quad (20)$$

where h_j is the heat transfer coefficient of the jacket (SI unit: W/(m²·K)) and T_{amb} is the ambient temperature (K).

The mass-balance equations for the model are the Maxwell-Stefan diffusion and convection equations at steady state

$$\nabla \left(\rho \omega_i u - \rho \omega_i \sum_{j=1}^n \tilde{D}_{ij} (\nabla x_j + (x_j - \omega_i) \frac{\nabla p}{p} - D_i^T \frac{\nabla T}{T}) \right) = R_i \quad (21)$$

In the equations above, ρ denotes the density (SI unit: kg/m³), ω_i is the mass fraction of species i , x_j is the molar fraction of species j , $\tilde{D}_{ij}$ is the ij component of the multicomponent Fick diffusivity (SI unit: m²/s). D_i^T denotes the generalized thermal diffusion coefficient (SI unit: kg/(m·s)), T is the temperature (SI unit: K), and R_i the reaction rate (SI unit: kg/(m³·s)). The mass-balances are set up and solved with the Transport of Concentrated Species interface.

The inlet weight fraction of propane is 0.28. At the outlet, the convective flux condition is used:

$$n \left(-\rho \omega_i \sum_{j=1}^n \tilde{D}_{ij} (\nabla x_j + (x_j - \omega_i) \frac{\nabla p}{p} - D_i^T \frac{\nabla T}{T}) \right) = 0 \quad (22)$$

All other boundaries use the insulating or symmetry condition.

The flow of heating gas in the tubes is described by the weakly compressible Navier-Stokes equations at steady-state:

$$\mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = \nabla \cdot [-p\mathbf{I} + \eta(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) - (2\eta/3) \cdot (\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{I}] \quad (23)$$

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (24)$$

where ρ denotes density (SI unit: kg/m³), $\mathbf{u}$ represents the velocity (SI unit: m/s), η denotes viscosity (SI unit: kg/(m·s)), and p equals the pressure in the tubes (SI unit: Pa). The Laminar Flow interface sets up and solves the Navier-Stokes equations and is here used to model the gas flow in the tubes.

The boundary conditions are:

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{n} = v_0 \quad \text{inlet}$$

$$\mathbf{u} = 0 \quad \text{walls}$$

$$p = p_{ref} \quad \text{outlet}$$

At the outlet, viscous stresses are ignored and the pressure is set to 1 atmosphere.

This model allows us to construct the velocity distribution, concentration of reactants, temperature in reformer and et al (figure 5).

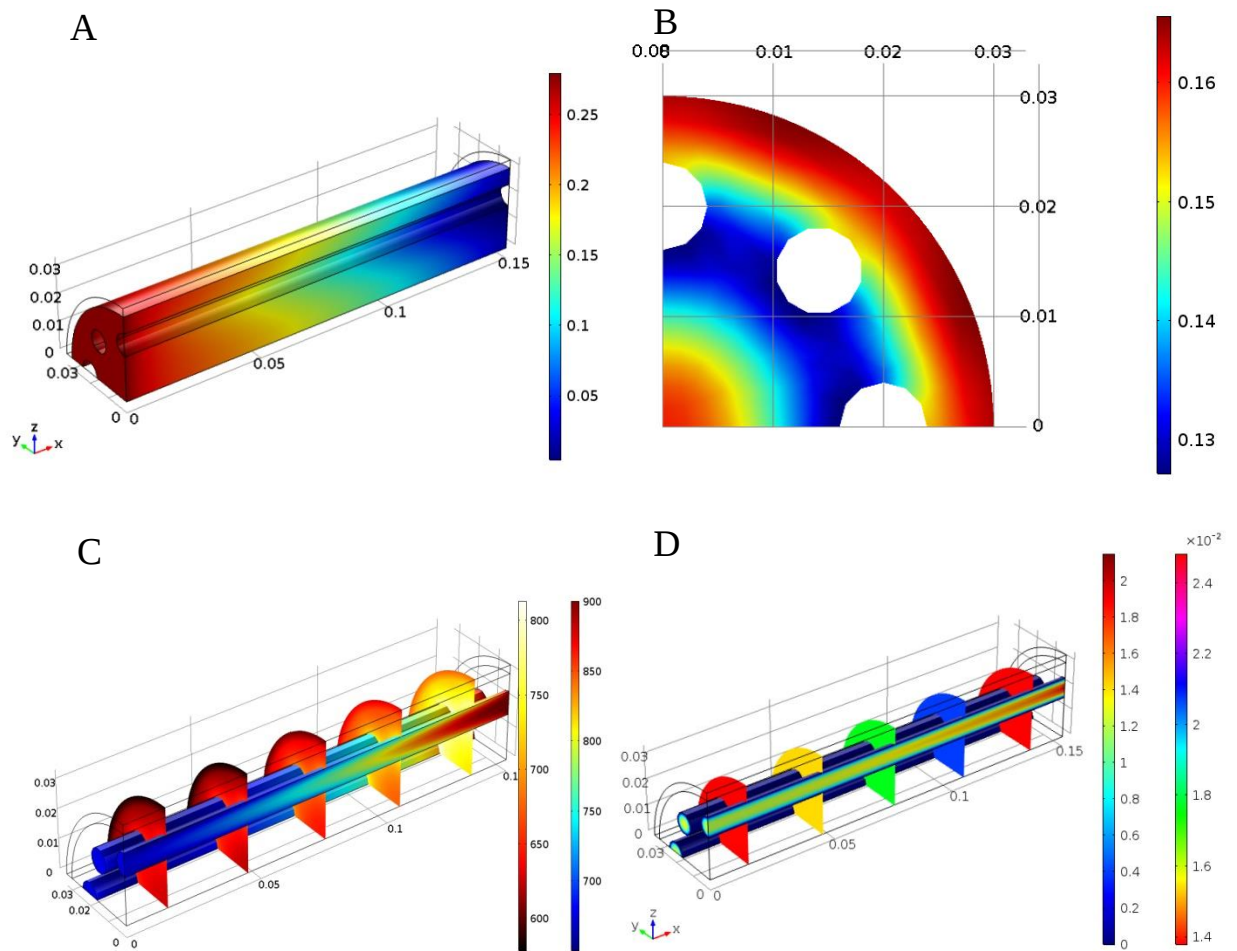


Figure 5 – Steam reformer model's: A – weight fraction distribution of propane in the reformer bed; B – weight fraction distribution of propane in a cross section through the middle of the reformer bed, C – Temperature distributions in the reformer system, including the reformer bed, heating tubes and insulating wall, D – Velocity fields of the heating tubes and the reformer bed

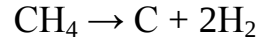
1.3 Carbon Deposition in Heterogeneous Catalysis

Carbon deposition onto the surface of solid catalysts is commonly observed in hydrocarbon processing [29, 30]. Carbon deposits can affect both the activity of catalysts as well as the flow of gas through a catalyst bed.

This example investigates the thermal decomposition of methane into hydrogen and solid carbon with two models. In the first model, the isothermal process occurring in an ideal reactor is simulated with the Reaction Engineering interface. The influence

of carbon deposition on catalyst activity is also considered. In the second model, the effect that the carbon deposits have on the porosity and the fluid flow is studied. The second simulation takes both time and space dependencies into account.

Methane decomposes over a Ni/Al₂O₃ catalyst according to the overall chemical reaction:



Under atmospheric pressure, temperate ranging from 490 to 590 °C and volume fraction of hydrogen between 0 and 40%, the following reaction rate expression has been reported in the literature [31]:

$$r = k \cdot \frac{P_{\text{CH}_4} - \frac{P_{\text{H}_2}^2}{K_P}}{(1 + k_H \sqrt{P_{\text{H}_2}})^2} \quad (25)$$

where

$$k = k_0 \cdot \exp\left(20,492 - \frac{104200}{R_g T}\right), \quad (26)$$

$$k_H = \exp\left(\frac{163200}{R_g T} - 22,426\right), \quad (27)$$

and

$$K_p = 5,088 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{91200}{R_g T}\right) \quad (28)$$

$$k_0 = 2,31 \cdot 10^{-5} \text{ МОЛЬ}/(\text{М}^3 \cdot \text{с})$$

This model treats the isothermal decomposition of methane in a perfectly mixed batch reactor with constant volume. The species mass balances are summarized by:

$$\frac{dc_i}{dt} = R_i \quad (29)$$

The rate term, R_i (SI unit: mol/(m³·s)) for each species, takes into account the reaction stoichiometry coefficients v_i , and the catalyst activity, a :

$$R_i = v_i r a \quad (30)$$

The mass balances of the reacting species are then:

$$\frac{dc_{\text{CH}_4}}{dt} = -r a \quad (31)$$

$$\frac{dc_C}{dt} = -ra \quad (32)$$

$$\frac{dc_{C_{H_2}}}{dt} = 2ra \quad (33)$$

The time dependence of the catalytic activity is expressed by:

$$\frac{da}{dt} = -k_a r^2 c_C^a \quad (34)$$

где

$$k_a = k_{a0} \cdot \exp\left(\frac{135600}{R_g} - 32,007\right), \quad (35)$$

$$k_{a0} = 8,32 \cdot 10^6 \text{ (м}^3 \cdot \text{с/моль}^3\text{)} \quad (36)$$

Solving the mass balances provides the evolution of the species concentrations over time. The fact that carbon is in the solid phase is taken into account by removing its effect on gas phase physical properties. The pressure in the reactor is a function of only the methane and hydrogen concentrations:

$$P = R_g T (c_{CH_4} + c_{H_2}) \quad (37)$$

The flow in the free channel section is described by the Navier-Stokes equations available within the Free and Porous Media Flow interface:

$$\rho \frac{\partial}{\partial t} u + \nabla \cdot (-\eta \cdot (\nabla u + (\nabla u)^T) + pI) = -\rho(u \cdot \nabla)u \quad (38)$$

$$\nabla \cdot u = 0 \quad (39)$$

where ρ denotes density (SI unit: kg/m³), u represents the velocity (SI unit: m/s), η is the dynamic viscosity (SI unit: Pa·s), and p refers to the pressure (SI unit: Pa). In the porous domain, the same interface can also select the Brinkman equations to model the flow:

$$\frac{\rho}{\varepsilon_p} \frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \left(-\frac{\eta}{\varepsilon_p} (\nabla u + (\nabla u)^T) + pI \right) = -\frac{\eta}{k} u \quad (40)$$

$$\nabla \cdot u = 0 \quad (41)$$

Here ε_p is the porosity and κ denotes permeability (SI unit: m²) of the porous medium.

The boundary conditions for the flow are:

1. A convective flux u_0 at the inlet;
2. No slip condition at the walls;
3. Constant pressure, $p = 0$, at the outlet;

The mass transport of gases and solid particles in the reactor can be described by the diffusion-convection mass balance as given by the Transport of Diluted Species interface:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla c_i + c_i u) = R_i \quad (42)$$

where D_i denotes the diffusion coefficient (SI unit: m^2/s) and c_i is the species concentration (SI unit: mol/m^3). The term R_i (SI unit: $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$) corresponds to the species' net reaction rate. The use of the Transport of Diluted Species interface is motivated by the fact that methane is in excess throughout the system; hydrogen is diluted in methane.

The following boundary conditions apply for the mass transport equation:

1. Concentrations, $c_{i,in}$, at the inlet of the free channel;
2. Outflow condition, assuming only convective flux, at the outlet;
3. Insulation or symmetry, i.e. no mass transfer, at all other boundaries.

The void fraction of the catalytic bed decreases as carbon is deposited. This, in turn, affects the flow through the reactor. A balance for the void fraction, or porosity, of the bed is given by:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -k_{por} \cdot \frac{\varepsilon r M_C}{\rho_{soot}} \quad (43)$$

Where k_{por} is constant, M_C (SI unit: kg/mol) is carbon molar weight and ρ_{soot} (SI unit: kg/m^3) is deposited carbon density. This equation can be implemented in the Domain ODEs and DAEs interface, resulting in porosity distribution across the catalytic bed as a function of time. The initial porosity of the bed is assumed to be $\varepsilon = 0.4$.

The porosity is related to the permeability of the porous domain by [3]:

$$k = k_0 \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \right)^{3.55} \quad (44)$$

In this way, the porosity balance couples the mass and momentum balances describing the reacting system.

Figure 6 shows the concentration transients of methane, hydrogen and deposited carbon as methane decomposes over a Ni/Al₂O₃ catalyst. Both the composition with and without catalyst deactivation is displayed. From the change in concentrations with time, the reaction rate with constant catalyst activity is shown to be larger than when catalyst deactivation is accounted for.

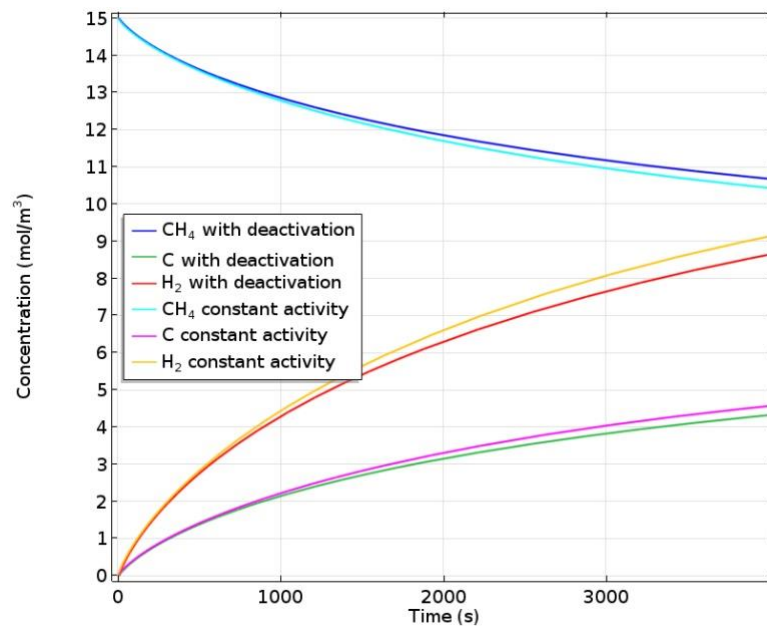


Figure 6 – Concentration transients of methane decomposition over a Ni/Al₂O₃ catalyst for two catalyst conditions: 1) deactivation; 2) constant activity.

Figure 7 shows the deactivation of catalyst during methane decomposition. The activity of catalyst decreases rapidly at the early stage of reaction, then decreases slowly.

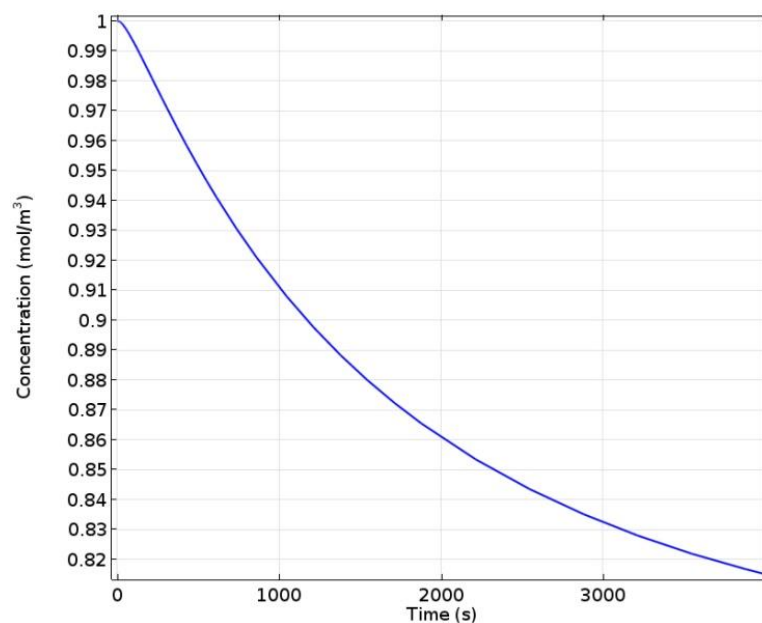


Figure 7 – Change of catalyst activity with reacting time.

The figure shows a dimensional velocity profile without consideration influence of carbon deposits on a catalyst porosity (Interface «Free and Porous Media Flow» is solved for steady state). The gas velocity in the free area is 0,45 mm/s and decreases to 0,30 mm/s in the porous region (figure 8).

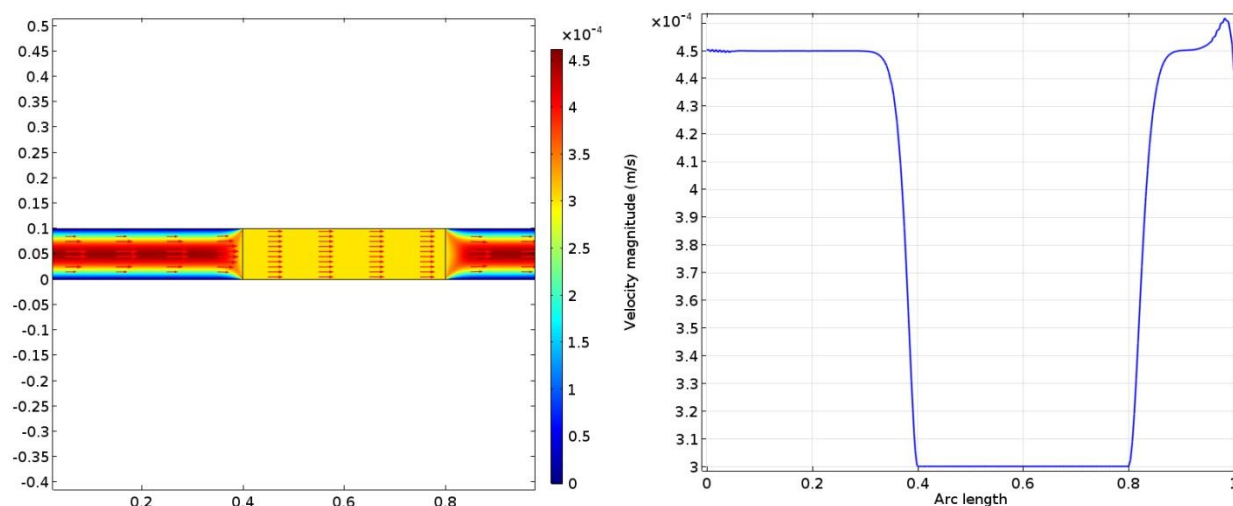


Figure 8 – Velocity distribution in the reactor for steady state
(left – two-dimensional profile of the reaction, right – the flow velocity along the central line of the reactor)

The figure 9 shows the pressure drop in the catalyst bed.

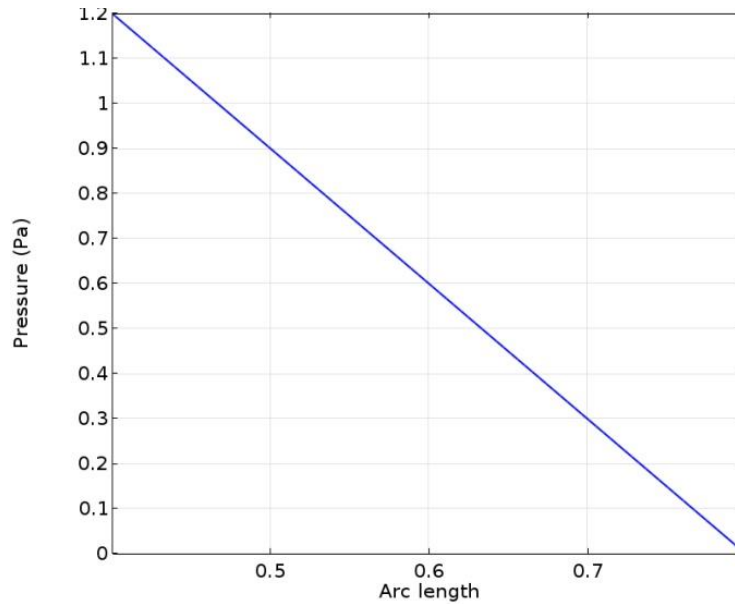


Figure 9 – Pressure drop along the packed catalyst bed

The following results display the behavior of the space- and time-dependent model, where the Chemistry, Transport of Diluted Species, Free and Porous Media Flow, and Domain ODEs and DAEs interfaces are fully coupled and solved. The reacting gas passes through the catalytic bed whose permeability is correlated to its porosity as described by the void balance above. The fully coupled model is solved by using the result from stationary Free and Porous Media Flow interface as the initial values.

Figure 10 shows the comparison of concentration distributions for methane and hydrogen at different reacting times. At 4000 s, the methane and hydrogen concentrations are 12,5 and 5 mol/m³ at the outlet of the catalytic bed, respectively. The results also show that the contribution of diffusion to the mass transfer is negligible compared to convection. The reason is that the average residence time in the catalytic bed is 1333 s (400 mm/0,3 (mm/s)) which corresponds well with the concentrations observed in the ideal model at 1333 s.

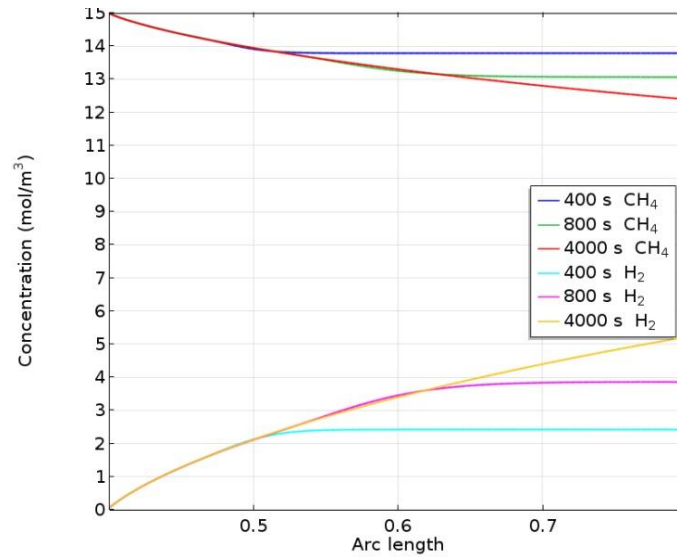


Figure 10 – Concentration distribution of CH₄ and H₂ along the center line of reactor under fully coupled physics interfaces at different reacting times

The figure 11 shows the effect of carbon deposition on the catalyst porosity.

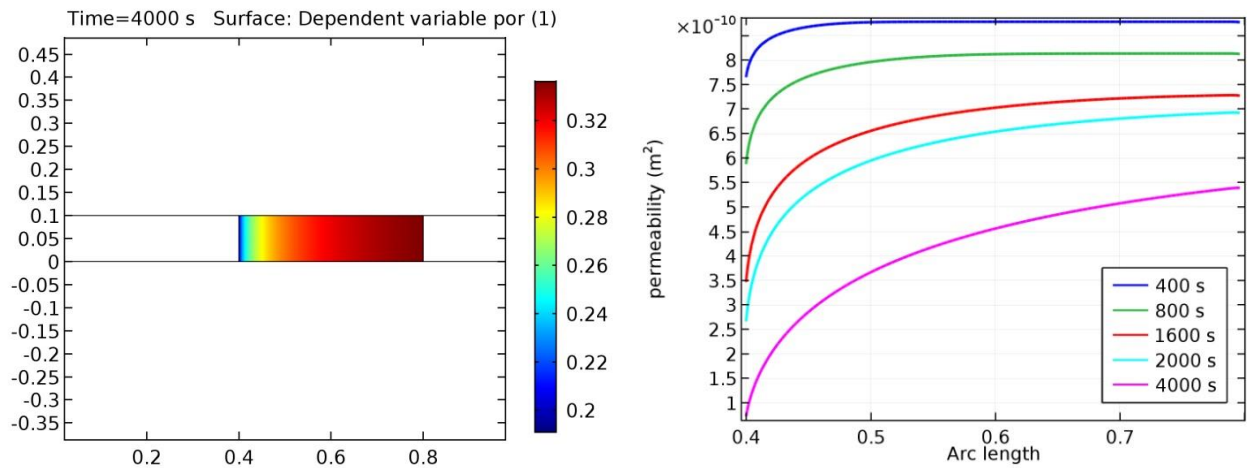


Figure 11 – porosity distribution in the catalyst layer in the reactor with time 4000 (left) and time dependence of porosity on reactor center (right)

The figure 12 shows the pressure variation along the length of the reactor. When taking into account the impact of carbon deposits it is observed a sharp pressure drop in the catalyst bed.

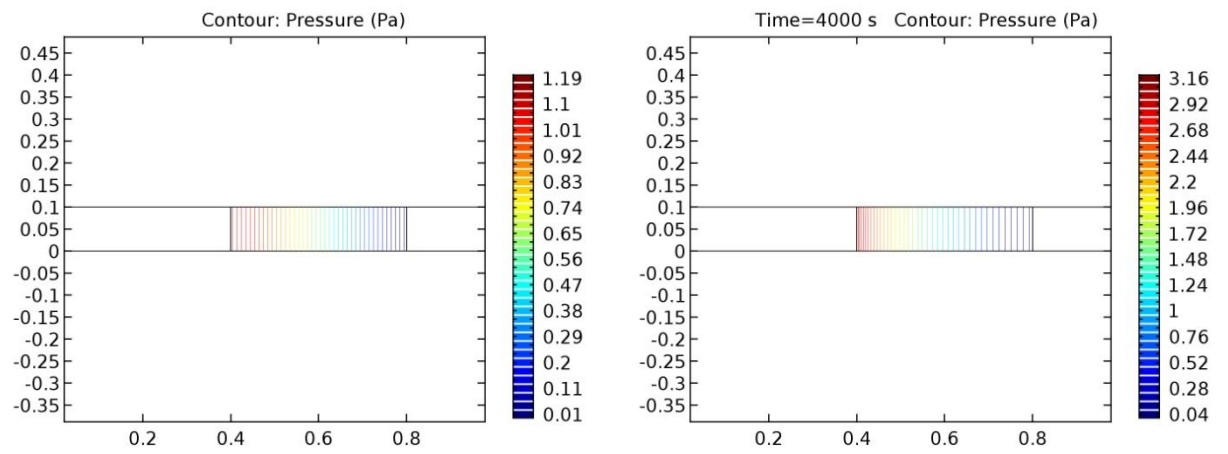


Figure 12 – Stationary pressure distribution (in the left)
and pressure distribution at time 4000 s (in the right)