РІШЕННЯ ЗВОРОТНЬОЇ ЗАДАЧІ ХІЧНОЇ КІНЕТИКИ ТА РОЗРАХУНОК КОНСТАНТ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЙ СИНТЕЗУ ФІШЕРА-ТРОПША

Безносик Ю. О., Бугаєва Л. М., Захарчук Ю. М., Хібеба Ю. Ю.

РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И РАСЧЕТ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ ФИШЕРА-ТРОПША

Безносик Ю. А., Бугаева Л. Н., Захарчук Ю. Н., Хибеба Ю. Ю.

SOLUTION OF THE REVERSE PROBLEM OF CHEMICAL KINETICS AND CALCULATION OF RATES OF FISCHER-TROPSCH REACTIONS

Beznosyk Yu., Bugaieva L., Zakharchuk Yu., Khibeba Yu.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Київ, Україна
yu_beznosyk@ukr.net

Метою даної роботи є розрахунок констант швидкості системи реакцій Фішера-Тропша в присутності гетерогенних каталізаторів на основі отриманих експериментальних даних. Розглянуто теоретичний аналіз кінетики Фішера-Тропша і поставлена задача знаходження кінетичних констант. Проведено експериментальні дослідження кінетики реакції Фішера-Тропша. По одержаним експериментальним даним вирішена задача знаходження кінетичних констант реакції Фішера-Тропша.

Ключові слова: *реакція Фішера-Тропша, моделювання, кінетика, зворотна задача кінетики, константа швидкості*

Целью данной работы является расчет констант скорости системы реакций Фишера-Тропша в присутствии гетерогенных катализаторов на основе полученных экспериментальных данных. Рассмотрены теоретический анализ кинетики Фишера-Тропша и поставлена задача нахождения кинетических констант. Проведены экспериментальные исследования кинетики реакции Фишера-Тропша. По полученным экспериментальным данным решена задача нахождения кинетических констант реакции Фишера-Тропша.

Ключевые слова: *реакция Фишера-Тропша, моделирование, кинетика, обратная задача кинетики, константа скорости*

The purpose of this work is to calculate the rate constants of the Fischer-Tropsch reaction system in the presence of heterogeneous catalysts based on the experimental data. A theoretical analysis of the Fischer-Tropsch kinetics is considered and the problem of finding the kinetic constants is formulated. Experimental studies of the kinetics of the Fischer-Tropsch reaction were carried out. According to the experimental data, the problem of finding the kinetic constants of the Fischer-Tropsch reaction was solved.

Keywords: *Fischer-Tropsch reaction, design, the reverse problem of chemical kinetics, rate constant*

ВСТУП

Дослідження кінетики процесу Фішера-Тропша є досить важливим завданням, так як даний процес дуже чутливий до температурного режиму, та характеристик каталізатору. Також даний процес супроводжується багатьма побічними реакціями,

які негативно впливають на швидкість та селективність реакції. Тому дослідження ФТ-синтезу спрямовані на підвищення селективності і активності каталізаторів, визначення констант швидкості хімічних реакцій є актуальними.

МЕТА ТА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Синтез Фішера-Тропша (ФТ-синтез) – це важлива технологія, спрямована на перетворення вугілля, природного газу або біомаси в цінні продукти, такі як моторні палива або сировина для нафтохімії [1,2]. ФТ-синтез – це хімічний процес, в якому монооксид вуглецю CO і водень H_2 перетворюються в різні рідкі вуглеводні, у присутності каталізатора. Найчастіше застосовують каталізатори, що містять залізо і кобальт [2,3]. ФТ-синтез – гетерогенно-каталітичний процес, що протікає з величезним виділенням тепла. Реакції протікають, в залежності від каталізатора, який використовується в процесі, при атмосферному або високому тиску в інтервалі температур 160…375°C. ФТ-синтез є важливим промисловим процесом перетворення синтетичного газу (H_2 / CO) похідних від джерел вуглецю наприклад, вугілля, торфу, біомаси та природного газу в вуглеводні насичені киснем.

Знаходження констант швидкості хімічних реакцій або рішення зворотної задачі хімічної кінетики являється нетривіальною задачею [4]. І так як процес Фішера-Тропша – це складний процес, для якого немає моделі для пошуку констант швидкості реакції, в даній роботі було вирішено знайти і запропонувати рішення для пошуку констант швидкості реакції для даного процесу.

Метою даної роботи є розрахунок констант швидкості системи реакцій Фішера-Тропша в присутності гетерогенних каталізаторів на основі отриманих експериментальних даних.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі задачі:

- проведення теоретичного аналізу математичної моделі кінетики реакції Фішера-Тропша;
- проведення експериментальних досліджень процесу Фішера-Тропша;
- побудова математичної моделі кінетики гетерогенного каталітичного процесу Фішера-Тропша та схеми розрахунку констант швидкості реакцій;
- проведення обробки отриманих експериментальних даних з використанням розробленого програмного продукту та розрахунок констант швидкості реакцій.

ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ КІНЕТИКИ

ФТ-синтез на кобальтових каталізаторах в загальному випадку описується наступним сумарним рівнянням:

$$n\mathrm{CO} + (2n + 1)\mathrm{H_2} \xrightarrow{k_n} \mathrm{C}_n\mathrm{H}_{(2n+2)} + n\mathrm{H_2O}, \qquad (1)$$

де k_n – константа швидкості n-ї реакції, n = 1, 2, 3,…, 7 – кількість досліджуваних реакції.

Дослідна установка має реактор з невеликими розмірами, з дуже малою кількістю каталізатора, який напилений на носії, то внаслідок цього в реакторі утворюється мало вуглеводневих продуктів. Як наслідок, для розрахунків можна прийняти наступні допущення: реактор працює в ізотермічному режимі при постійному тиску, концентрації CO та H_2 взяті в великому надлишку і залишаються майже незмінними в часі.

Швидкість утворення вуглеводнів в системі виражається наступною формулою:

$$W_{C_nH_{(2n+2)}} = \frac{dC_{C_nH_{((2n+2)}}}{d\tau} = k_n\, C_{CO}^{n}\, C_{H_2}^{(2n+1)}. \quad (2)$$

Для зручності позначимо концентрації продуктів реакції по кількості вуглеводнів в ланцюгу: $C_1 - C_{CH4}$; $C_2 - C_{C2H6}$; …; $C_n - C_{CnH(2n+2)}$. Тоді швидкість реакції можна виразити наступною формулою:

$$W_n = \frac{dC_n}{d\tau} = k_n\, C_{CO}^{n}\, C_{H_2}^{(2n+1)}. \quad (3)$$

Замінимо похідну концентрації продуктів за часом на скінченні різниці:

$$\frac{dC_n}{d\tau} = \frac{\Delta C_n}{\Delta\tau} = \frac{C_{n_i} - C_{n_{i-1}}}{\tau_i - \tau_{i-1}}, \quad (4)$$

де C_{ni}, $C_{ni\text{-}1}$ – значення концентрації вуглеводневих компонентів n в відповідні моменти часу τ_i, $\tau_{i\text{-}1}$.

Таким чином отримуємо формулу для обчислення концентрації компонентів від часу проведення реакції:

$$C_{n_i} = C_{n_{i-1}} + k_n * C_{CO}^{n} * C_{H_2}^{(2n+1)} * (\tau_i - \tau_{i-1}). \quad (5)$$

Беручи до уваги, що концентрації CO та H_2 взяті в великому надлишку, і залишаються майже незмінними в часі, ми можемо розрахувати константу швидкості для кожної реакції за наступною формулою:

$$\ln(W_n) = \ln(k_n) + n * \ln(C_{CO}) + (2n+1) * \ln(C_{H_2}). \quad (6)$$

Звідси:

$$k_n = e^{\ln(W_n) - n*\ln(C_{CO}) - (2n+1)*\ln(C_{H_2})}, \quad (7)$$

або

$$k_n = \frac{e^{\ln(W_n)}}{e^{n*\ln(C_{CO})} * e^{(2n+1)*\ln(C_{H_2})}}. \quad (8)$$

Для розрахунку кількості продуктів реакції запишемо баланс по кількості речовини, які входять в реактор, і які виходять з реактора:

вхід в реактор: $N^0 = N^0_{CO} + N^0_{H2}$; (9)

вихід з реактора: $N = N_{CO} + N_{H2} + N_{H2O} + \Sigma N_{Cn}$ (10)

Виходячи з системи рівнянь реакції (1), запишемо кількість речовин CO, H_2 та H_2O, після реакції:

$$N_{CO} = N_{CO}^0 - \sum_{n=1}^{7} nN_{C_n}, \quad (11)$$

$$N_{H_2} = N_{H_2}^0 - \sum_{n=1}^{7} (2n+1)\, N_{C_n}, \quad (12)$$

$$N_{H_2O} = \sum_{n=1}^{7} nN_{C_n}. \quad (13)$$

Підставивши рівняння (11-13) в рівняння (10), отримаємо:

$$N = N_{CO}^0 + N_{H_2}^0 - \sum_{n=1}^{7} 2nN_{C_n}. \quad (14)$$

А далі, підставивши (9) та (11) в (14), отримаємо:

$$N = N^0 + 2nN_{CO} - 2nN_{CO}^0. \quad (15)$$

Об'єм CO, H_2 та C_1 після реакції знаходять з експериментально одержаною хроматограми ЛХМ, знайшовши площі піків, які відповідають даним речовинам [5,6]. Знаючи об'єми даних речовин, ми можемо знайти їх об'ємні концентрації за формулами:

$$g_{CO} = \frac{V_{CO}}{V_P} = \frac{N_{CO}}{N}, \tag{16}$$

$$g_{H_2} = \frac{V_{H_2}}{V_P} = \frac{N_{H_2}}{N}, \tag{17}$$

$$g_{C_1} = \frac{V_{C_1}}{V_P} = \frac{N_{C_1}}{N}, \tag{18}$$

де V_P – об'єм петлі для проби в хроматографі ЛХМ; V_{CO}, V_{H2}, V_{C1} – об'єми CO, H_2 та CH_4 відповідно.

З формул (16 – 18) знаходимо:

$$N_{CO} = g_{CO} * N, \tag{19}$$

$$N_{H_2} = g_{H_2} * N, \tag{20}$$

$$N_{C_1} = g_{C_1} * N. \tag{21}$$

Підставивши рівняння (19) в рівняння (15), отримаємо:

$$N = N^0 + 2n * g_{CO} * N - 2n * N^0_{CO},$$

або, після перетворень:

$$N = \frac{N^0 - 2n * N^0_{CO}}{1 - 2n * g_{CO}}. \tag{22}$$

Таким чином, знайшовши загальну кількість речовини після реакції, ми можемо обрахувати кількість утвореного метану за формулою (21).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ФТ-СИНТЕЗУ

Метою даних досліджень було вивчення процесу Фішера-Тропша, та отримання даних для подальшого дослідження кінетики процесу та розрахунку констант швидкості для процесу (рішення зворотної задачі хімічної кінетики).

Умови проведення експерименту: температура – варіювалась в межах 250…300°C; час – 30 хв.; швидкість газового потоку – 40 мл/хв; склад газової суміші – H_2:CO = 3:1; тиск – 1 атм. В результаті експерименту було отримано графіки з хроматографів ЛХМ та Selmi, за допомогою яких було розраховано кількість вуглеводневих продуктів реакції [5].

З хроматографа Selmi відомо, що співвідношення мас отриманих вуглеводневих продуктів, прямо пропорційні співвідношенням площ піків, які відповідають даним речовинам [5,6]. Тобто для нашої кінетичної системи ми можемо записати:

$$\frac{S_2}{S_1} = \frac{m_{C_2}}{m_{C_1}}; \ \frac{S_3}{S_1} = \frac{m_{C_3}}{m_{C_1}}; \ldots$$

Знайшовши масу C_1 за формулою (23), можна знайти маси інших вуглеводневих продуктів реакції за допомогою формули (24):

$$m_{C_1} = N_{C_1} * M_{C_1}, \tag{23}$$

$$m_{C_n} = m_{C_1} * \frac{S_n}{S_1}. \quad (24)$$

Знаючи маси вуглеводнів, можна знайти і їх кількість та концентрацію:

$$N_{C_n} = \frac{m_{C_n}}{M_{C_n}}, \quad (25)$$

$$C_{C_n} = \frac{N_{C_n}}{V_P}. \quad (26)$$

Знаючи концентрацію продуктів реакції, можна перейти до розрахунку констант швидкості реакцій.

РОЗРАХУНОК КОНСТАНТ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЙ

Модель системи кінетичних рівнянь ФТ-синтезу для отриманих експериментальних даних та розрахунку кінетичних констант на основі формул (2, 5, 8) зведена в табл. 1.

Таблиця 1.Схема реакцій Фішера-Тропша та розрахунок констант

Схема реакції	Швидкість реакції	Розрахунок константи швидкості реакції
$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	$W_1 = \frac{dC_{CH_4}}{d\tau} = k_1 C_{CO} C_{H_2}^3$	$k_1 = \frac{\exp(\ln(W_1))}{\exp(\ln(C_{CO})) * \exp(3\ln(C_{H_2}))}$
$2CO + 5H_2 \rightarrow C_2H_6 + 2H_2O$	$W_2 = \frac{dC_{C_2H_6}}{d\tau} = k_2 C_{CO}^2 C_{H_2}^5$	$k_2 = \frac{\exp(\ln(W_2))}{\exp(2\ln(C_{CO})) * \exp(5\ln(C_{H_2}))}$
$3CO + 7H_2 \rightarrow C_3H_8 + 3H_2O$	$W_3 = \frac{dC_{C_3H_8}}{d\tau} = k_3 C_{CO}^3 C_{H_2}^7$	$k_3 = \frac{\exp(\ln(W_3))}{\exp(3\ln(C_{CO})) * \exp(7\ln(C_{H_2}))}$
$4CO + 9H_2 \rightarrow C_4H_{10} + 4H_2O$	$W_4 = \frac{dC_{C_4H_{10}}}{d\tau} = k_4 C_{CO}^4 C_{H_2}^9$	$k_4 = \frac{\exp(\ln(W_4))}{\exp(4\ln(C_{CO})) * \exp(9\ln(C_{H_2}))}$
$5CO + 9H_2 \rightarrow C_5H_{12} + 5H_2O$	$W_5 = \frac{dC_{C_5H_{12}}}{d\tau} = k_5 C_{CO}^5 C_{H_2}^{11}$	$k_5 = \frac{\exp(\ln(W_5))}{\exp(5\ln(C_{CO})) * \exp(11\ln(C_{H_2}))}$
$6CO + 13H_2 \rightarrow C_6H_{14} + 6H_2O$	$W_6 = \frac{dC_{C_6H_{14}}}{d\tau} = k_6 C_{CO}^6 C_{H_2}^{13}$	$k_6 = \frac{\exp(\ln(W_6))}{\exp(6\ln(C_{CO})) * \exp(13\ln(C_{H_2}))}$
$7CO + 15H_2 \rightarrow C_7H_{16} + 7H_2O$	$W_7 = \frac{dC_{C_7H_{16}}}{d\tau} = k_7 C_{CO}^7 C_{H_2}^{15}$	$k_7 = \frac{\exp(\ln(W_7))}{\exp(7\ln(C_{CO})) * \exp(15\ln(C_{H_2}))}$

Знаючи константи швидкості реакції, можна відобразити залежність концентрації продуктів від часу проведення реакції:

$$C_{CH_{4_i}} = C_{CH_{4_{i-1}}} + k_1 * C_{CO}^1 * C_{H_2}^3 * (\tau_i - \tau_{i-1})$$

$$C_{C_2H_{6_i}} = C_{C_2H_{6_{i-1}}} + k_2 * C_{CO}^2 * C_{H_2}^5 * (\tau_i - \tau_{i-1})$$

$$C_{C_3H_{8_i}} = C_{C_3H_{8_{i-1}}} + k_3 * C_{CO}^3 * C_{H_2}^7 * (\tau_i - \tau_{i-1})$$

$$C_{C_4H_{10_i}} = C_{C_4H_{10_{i-1}}} + k_4 * C_{CO}^4 * C_{H_2}^9 * (\tau_i - \tau_{i-1})$$

$$C_{C_5H_{12_i}} = C_{C_5H_{12_{i-1}}} + k_5 * C_{CO}^5 * C_{H_2}^{11} * (\tau_i - \tau_{i-1})$$

$$C_{C_6H_{14_i}} = C_{C_6H_{14_{i-1}}} + k_6 * C_{CO}^6 * C_{H_2}^{13} * (\tau_i - \tau_{i-1})$$

$$C_{C_7H_{16_i}} = C_{C_7H_{16_{i-1}}} + k_7 * C_{CO}^7 * C_{H_2}^{15} * (\tau_i - \tau_{i-1})$$

Для розрахунку кінетики процесу Фішера-Тропша та для знаходження констант швидкості реакцій, було створено програмний модуль, який розроблявся в середовищі MS Visual Studio 2017 на мові C# з використанням технологій .NET Framework v4.6. Розроблений програмний модуль призначений для рішення прямої та зворотної задачі хімічної кінетики для процесу Фішера-Тропша з використанням різних каталізаторів. Для роботи програми потрібні наступні дані: дані з хроматографа ЛХМ; дані з хроматографа Selmi; швидкість потоків CO та H_2 на вході в реактор в розмірності мл/хв.

При запуску програми, відкривається форма, на якій відображено дані, взяті з хроматографів ЛХМ та Selmi, інструменти для зміни файлу з даними, взятими з хроматографів, та для відображення хроматограм в графічній формі. Також на даній формі знаходяться поля для введення швидкості потоків CO та H_2 на вході в реактор в розмірності мл/хв, та клавіша запуску розрахункової частини.

Після натиснення клавіши «Запустити розрахунки», програмний модуль розрахує кількість утворених вуглеводневих продуктів, їх концентрації, та визначить константи швидкості реакцій. Після цього, програма відкриє форму «Form2», для відображення результатів розрахунків (рис. 1) [6].

У вікні, що відкриється в лівому верхньому куті відображено розраховані об'єми H_2, CO та CH_4, на виході з реактора (відносно петлі хроматографа ЛХМ, в яку для аналізу відбирається проба продуктів, що утворилися внаслідок реакції. Загальний об'єм петлі становить 4.5 мл). Також у вікні відображені мольні концентрації H_2, CO та CH_4, в розрахунку моль речовини, на моль загальної кількості речовин, що вийшли з реактора.

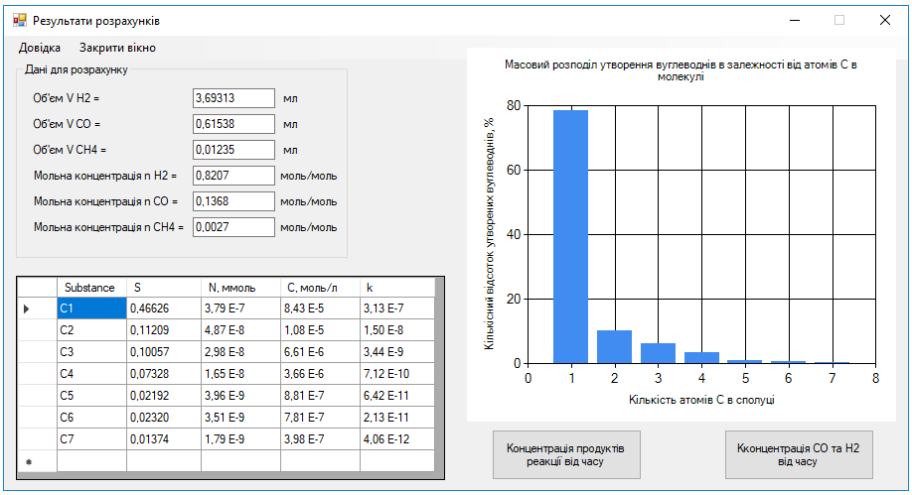

Рис. 1. Вікно з результатами розрахунків

Також у вікні відображено результати по розрахункам кількості, концентрації та констант швидкості утворення вуглеводневих продуктів в процесі Фішера-Тропша.

У правій частині вікна з результатами розрахунків, зображено діаграму розподілу кількості утворених вуглеводневих продуктів в залежності від кількості атомів вуглецю в молекулах.

В результаті проведених експериментів та розрахунку, було знайдено значення констант швидкості за різних умов проведення реакції Фішера-Тропша. Оцінка адекватність отриманих даних проводилась по розрахунку відносної похибки ε.

Результати розрахунків наведені в табл. 2. для наступних даних: швидкість потоку CO – 10 мл/хв; швидкість потоку H_2 – 30 мл/хв; температура в реакторі – 300°C.

Таблиця 2. Розраховані дані

i	k_i	C_i		ε
		Експ.	Розр.	
1	4,070E-6	8,43E-05	8,22E-05	2,51%
2	1,950E-7	1,08E-05	1,05E-05	2,47%
3	4,470E-8	6,61E-06	6,44E-06	2,55%
4	9,250E-9	3,66E-06	3,56E-06	2,74%
5	8,340E-10	8,81E-07	8,57E-07	2,68%
6	2,770E-10	7,81E-07	7,60E-07	2,75%
7	5,280E-11	3,98E-07	3,87E-07	2,84%

Як видно з результатів розрахунків, відносна похибка розрахунків лежить в межах 2…3%, що свідчить про адекватність запропонованої моделі розрахунку констант швидкості реакцій.

ВИСНОВКИ

Проведено теоретичний аналіз математичної моделі хімічної кінетики синтезу Фішера-Тропша. Побудована математична модель кінетики гетерогенного каталітичного процесу Фішера-Тропша Розроблено алгоритм рішення зворотної задачі для находження констант швидкості реакцій Фішера-Тропша.

За допомогою розробленого програмного модуля було розраховано константи швидкості реакції процесу Фішера-Тропша. Проаналізувавши отримані дані, видно, що відносна похибка лежить в межах 2…3%, що свідчить про адекватність запропонованої моделі розв'язку зворотної задачі хімічної кінетики.

ЛІТЕРАТУРА

1. Мордкович В. З., Синева Л. В., Кульчаковская Е. В., Асалиева Е. Ю. Четыре поколения технологии получения синтетического жидкого топлива на основе синтеза Фишера–Тропша. *Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности*. 2015. Т. 15, № 5. С. 23-45.
2. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 679 с.
3. Лапидус А. Л., Крылова А. Ю. О механизме образования жидких углеводородов из CO и H2 на кобальтовых катализаторах. *Российский химический журнал*. 2000. Т. 44. № 1. С. 43–56.
4. Skoretska I., Beznosyk Y. Modeling of heterogeneous catalytic reduction process of aldehydes and ketones. *Easterm European journal of Enterprise Technlogies*. 2017. № 3/6 (87). P. 36-43.
5. Zakharchuk Yu., Beznosyk Yu., Bugaieva L. Mathematical model of obtaining hydrocarbon fuel under the scheme Fischer-Tropsch in the stationary layer of catalyst on the cobalt basis. *Easterm European journal of Enterprise Technlogies*.2018.№ 3/6(93).C.60-70.
6. Захарчук Ю. М., Безносик Ю. О. Дослідження та моделювання гетерогенного процесу отримання вуглеводневого палива за схемою Фішера-Тропша. *«Комп'ютерне моделювання в хімії і технологіях та системах сталого розвитку – КМХТ2018»,* 16-18 травня 2018 р. Київ: 2018. С. 139-145.