

А. В. Фафурин, И. Р. Чигвинцева

КВАЗИСТАЦИОНАРНЫЙ МЕТОД ОЦЕНКИ СОСТАВА. ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС

Ключевые слова: система дифференциальных уравнений, пиролиз, этан, программа расчета.

Научная работа включает два раздела. Первый определяет систему четырнадцати дифференциальных уравнений химической кинетики с соответствующими краевыми условиями. Вторая – программу расчета с результатами ее численной реализации.

Keywords: system of differential equation.

The scientific work is divided into two sections. The first defines a system of fourteen differential equations of chemical kinetics with appropriate boundary conditions. The second - the program of calculation with the results of its numerical implementation.

По своей сути химическая кинетика является нестационарной, так как изменение состава в процессе превращения протекает во времени. Вынесенный в заголовок термин «квазистационарный» связан с тем, что в данном материале термодинамические параметры, такие как давление, температура, а также соотношение сырье-водяной пар принимаются постоянными величинами в течение конкретного расчета. Вариация определяющих параметров позволяет определить их конкретные количественные величины, обеспечивающие оптимальный выход целевого продукта.

Система уравнений химической кинетики, аппроксимирующая процесс пиролиза этана на тринадцать составляющих может быть записана в виде:

```
For[Tau=0,Tau<0.01,
  W:=1000+10000*Tau; Sol=NDSolve[{
  c1'[t]=k10[W]*c3[t]*c6[t]+k13[W]*c3[t]^2-
  k1[W]*c1[t]-k2[W]*c1[t]*c2[t]-k4[W]*c1[t]*c6[t],
  c2'[t]=-k12[W]*c2[t]*c3[t]+2*k1[W]*c1[t]-
  k2[W]*c1[t]*c2[t]-k5[W]*c2[t]*c5[t]-k6[W]*c2[t]*c6[t]-
  k7[W]*c2[t],
  c3'[t]=-k10[W]*c3[t]*c6[t]-2*k11[W]*c3[t]^2-
  k12[W]*c2[t]*c3[t]-
  2*k13[W]*c3[t]^2+k2[W]*c1[t]*c2[t]-
  k3[W]*c3[t]+k4[W]*c1[t]*c6[t],
  c4'[t]=k2[W]*c1[t]*c2[t]+k5[W]*c2[t]*c5[t],
  c5'[t]=k13[W]*c3[t]^2+k3[W]*c3[t]-
  k5[W]*c2[t]*c5[t],
  c6'[t]=-k10[W]*c3[t]*c6[t]-
  k14[W]*c6[t]*c11[t]+k3[W]*c3[t]-k4[W]*c1[t]*c6[t]-
  k6[W]*c2[t]*c6[t]-k8[W]*c6[t]*c10[t]+k9[W]*c8[t],
  c7'[t]=k14[W]*c6[t]*c11[t]+k4[W]*c1[t]*c6[t]+k6[W]*c2[t]*c6[t]+
  k7[W]*c2[t]+k8[W]*c6[t]*c10[t],
  c8'[t]=k5[W]*c2[t]*c5[t]-k9[W]*c8[t],
  c9'[t]=k9[W]*c8[t],
  c10'[t]=k6[W]*c2[t]*c6[t]-k8[W]*c6[t]*c10[t],
  c11'[t]=-
  k14[W]*c6[t]*c11[t]+k7[W]*c2[t]+k8[W]*c6[t]*c10[t],
  c12'[t]=k11[W]*c3[t]^2,
  c13'[t]=k12[W]*c2[t]*c3[t],
  c14'[t]=k14[W]*c6[t]*c11[t], (1)
```

Помним, что процесс протекает при давлении $P = 0,27$ Мра, а соотношение этан-пар составляет 0,75 – 0,25 частей. Диапазон возможных темпера-

тур 1000 – 1090 °К с шагом 10°. В рассматриваемом случае систему краевых условий представим в форме:

```
c1[0]=0.02889, c2[0]=0, c3[0]=0, c4[0]=0, c5[0]=0,
c6[0]=0, c7[0]=0, c8[0]=0, c9[0]=0, c10[0]=0,
c11[0]=0, c12[0]=0, c13[0]=0, c14[0]=0,
{c1,c2,c3,c4,c5,c6,c7,c8,c9,c10,c11,c12,c13,c14},
{t,0,0.5}
```

Оценка весовых долей продуктов пиролиза в функции времени осуществляется посредством пакета «Mathematica» с использованием процедуры NDSolve.

Ниже приведем программу численной реализации системы (1). Последнюю приведем в полном виде, что даст потребителю использовать ее в практических целях:

```
S=Append[S,Evaluate[{(c1[t]*gc2h6)/c1[0],(c2[t]*15
*gc2h6)/(c1[0]*30),(c3[t]*29*gc2h6)/(c1[0]*30),(c4[t]
*16*gc2h6)/
(c1[0]*30),(c5[t]*28*gc2h6)/(c1[0]*30),(c6[t]*1*gc2h
6)/(c1[0]*30),(c7[t]*2*gc2h6)/(c1[0]*30),(c8[t]*27*gc
2h6)/(c1[0]*30),(c9[t]*26*gc2h6)/(c1[0]*30),(c10[t]*
14*gc2h6)/(c1[0]*30),(c11[t]*13*gc2h6)/(c1[0]*30),(
c12[t]*58*gc2h6)/(c1[0]*30),(c13[t]*44*gc2h6)/(c1[0]
*30),(c14[t]*12*gc2h6)/(c1[0]*30)}/.Sol[[1]]];
Temperatura=Append[Temperatura,W];
Tau=Tau+0.001];
{1000,1010.,1020.,1030.,1040.,1050.,1060.,1070.,
1080.,1090.}
```

Результаты счета приведены в фигурных скобках. Здесь: 1 – C2H6; 2 – CH3; 3 – C2H5; 4 – CH4; 5 – C2H4; 6 – H; 7 – H2; 8 – C2H3; 9 – C2H2; 10 – CH2; 11 – CH; 12 – C4H10; 13 – C3H8; 14 – C. {0.553976,4.12221*10⁻⁶,3.68553*10⁻⁷,0.0169677,0.164546,0.0000116,0.011189,1.75547*10⁻⁷,0.0032503,7.84129*10⁻⁹,1.4797*10⁻⁹,1.73635*10⁻⁶,0.0000613582,0.0000242434}, {0.497888,5.05178*10⁻⁶,3.78734*10⁻⁷,0.023682,0.208234,0.0000145068,0.0142834,2.54395*10⁻⁷,0.00579399,1.04523*10⁻⁸,1.95337*10⁻⁹,2.07188*10⁻⁶,0.000086216,0.0000428359},{0.432702,5.98137*10⁻⁶,3.74305*10⁻⁷,0.0322973,0.257054,0.0000184995,0.0178672,3.48277*10⁻⁷,

```

0.0098931,1.34388*10-8,2.48775*10-9, 2.39388*
10-6,
0.000117123,0.0000737768},{0.360358,6.79212*1
0-6,3.52451*10-7,
0.0429189,0.308507,0.0000235161,0.0218412,4.4
5619*10-7,
0.016096,1.65449*10-8,3.03431*10-9, 2.6712*10-6,
0.000153427,0.000123614},{0.284459,7.32579*10
-6,3.12698*10-7,
0.055416,0.35888,0.0000298008,0.0260153,5.261
17*10-7,
0.0248265,1.93169*10-8,3.51045*10-9,
2.87597*10-6,
0.000193544,0.000201006},{0.210063,7.40875*10
-6,2.58009*10-7,
0.0693514,0.403782,0.0000376381,0.0301116,5.6
4506*10-7,
0.036124,2.11154*10-8,3.80303*10-9,2.99367*10-6,
0.000235291,0.00031636},{0.142863,6.90605*10
-6,1.94677*10-7,
0.0839901,0.439151,0.0000473426,0.0337998,5.4
0812*10-7,
0.0494131,2.1135*10-8,3.99223*10-9,3.02794*10-6,
0.000276652,0.000480624},{0.0878193,5.80339*1
0-6,1.32617*10-7,
0.0984319,0.462444,0.0000591973,0.0367697,4.5
3238*10-7,
0.063478,1.92391*10-8,3.40519*10-9, 2.9989*10-6,
0.000316646,0.000703333},{0.0477023,4.27828*1
0-6,7.94341*10-8,
0.111862,0.473419,0.0000735135,0.038822,3.245
59*10-7,
0.0767994,1.52647*10-8,2.67894*10-9,
2.93206*10-6,
0.000355619,0.000990903},{0.0222741,2.68068*1
0-6,4.08193*10-8,
0.123814,0.473997,0.00009,0.03993,1.93564*10-7,
0.0881702,1.02801*10-8,1.78918*10-9,2.84921*10
-6,0.000394821,0.00134715}}

```

На рис. 1 – 3 приведены результаты расчета выхода компонент в функции температуры при $P = 0,27$ Мра для момента времени 0,5 сек.

```

t0=0,5;
graf1={};
For[i=1,i<11,
graf1=Append[graf1,{Temperat[[i]],S[[i]][[1]]/.t→t0}];
i=i+1]
graf1
{{1000,0.553976},{1010.,0.497888},{1020.,0.43270
2},{1030.,0.360358},{1040.,0.284459},{1050.,0.210
063},{1060.,0.142863},{1070.,0.0878193},{1080.,0.
0477023},{1090.,0.0222741}}
List Plot[graf1,Plotstyle→PointSize[0.02]

```

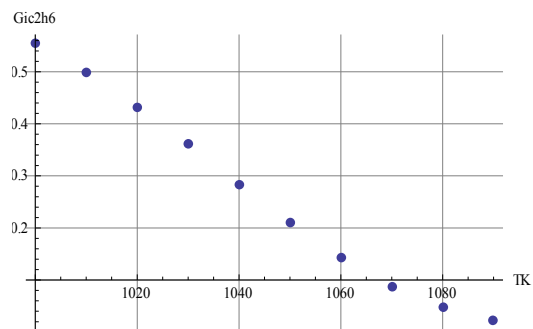


Рис. 1

```

graf2={};
For[i=1,i<11,
graf2=Append[graf2,{Temperat[[i]],S[[i]][[2]]/.t→t0}];
i=i+1]
graf2
{{1000,4.12221*10-6},{1010.,5.05178*10-6},
{1020.,5.98137*10-6},{1030.,6.79212*10-6},
{1040.,7.32579*10-6},{1050.,7.40875*10
-6},{1060.,6.90605*10-6},
{1070.,5.80339*10-6},{1080.,4.27828*10
-6},{1090.,2.68068*10-6}}
List Plot[graf2,Plotstyle→PointSize[0.02]

```

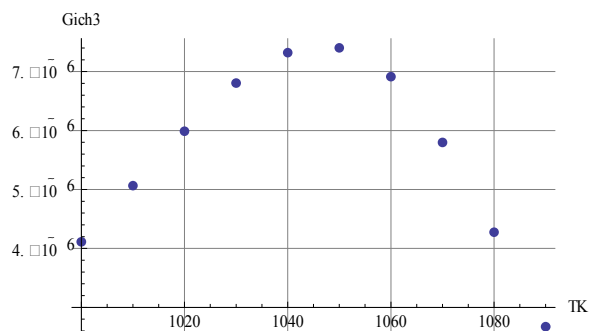


Рис. 2

```

graf3={};
For[i=1,i<11,
graf3=Append[graf3,{Temperat[[i]],S[[i]][[3]]/.t→t0}];
i=i+1]
graf3
{{1000,3.68553*10-7},{1010.,3.78734*10-7},
{1020.,3.74305*10-7},{1030.,3.52451*10-7},
{1040.,3.12698*10-7},{1050.,2.5800*10-7},
{1060.,1.9467*10-7},{1070.,1.3261*10-7},
{1080.,7.94341*10-8},{1090.,4.08193*10-8}}
List Plot[graf2,Plotstyle→PointSize[0.02]

```

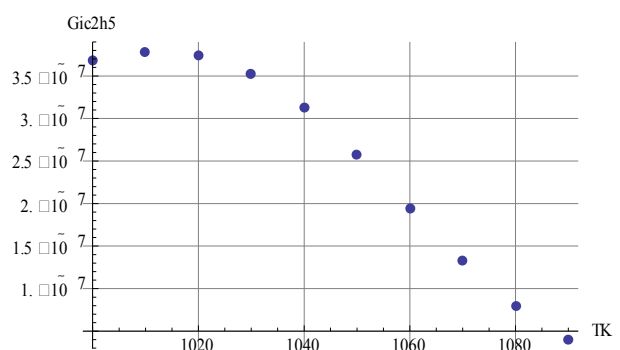


Рис. 3

```

Graf4={};
For[i=1,i<11,
graf4=Append[graf4,{Temperat[[i]],S[[i]]/[[7]]/.t→t0};
i=i+1]
graf4
{{1000,0.01118},{1010,0.014283},{1020,0.01782},
{1030,0.021841},{1040,0.026015},{1050,0.0316},
{1060,0.0337998},{1070,0.03676},{1080,0.0388},
{1090,0.0399386}}

```

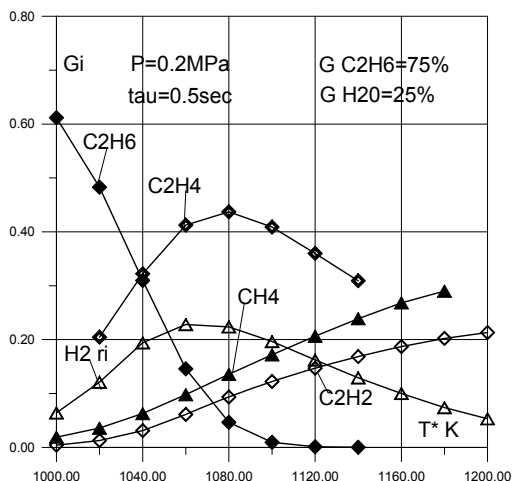


Рис. 4

Из рис. 1-3 следует, что выход компонент сильно разнится. Если выход этилена C_2H_4 превышает 40%, то продуктов CH_3 и C_2H_5 практически

нулевой. На рис. 4 данные рис. 1-3 введены воедино с целью выявления диапазона температур, обеспечивающих максимальный выход. Так для получения этилена наилучший уровень температуры может быть принят равный – $1080^\circ K$. Обработка карт операторов действующих производств показывает, что выход этилена при данных условиях составляет 0,46 – 0,48 весовых долей.

Литература

1. Торховский, В.Н. Пиролиз углеводородного сырья / В.Н. Торховский, Николаев А.И., Бухаркин А.К., М., 2004. – 68 с.
2. Сергеев, А.Г. Метрология и метрологическое обеспечение / А.Г. Сергеев. М.: Высшая школа, 2008. – 576 с.
3. Крюков, В.Г. Математическое и программное обеспечение расчета высокотемпературных химических неравновесных процессов. Физико-химическая кинетика в газовой динамике / В.Г. Крюков, А.Л. Абдуллин, Р.Л. Исакова, М.В. Никандрова М.: МГУ, 2009. – 120 с.
4. Фафурин, А.В. Компьютерное моделирование процесса пиролиза этана на базе пакета МАТНЕМАТИС / А.В. Фафурин, И.Р. Чигвинцева Вестник Казанского технологического университета. Т. 14. № 14; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : КНИТУ, 2011. – 318 с.
5. Фафурин А.В., Андреева М.М., Чигвинцева И.Р. Аналитическое исследование процесса пиролиза этана. Вестник Казанского технологического университета: Т.15. №8 М-во образ. и науки России, Казан.нац.исслед.технолог. ун-т. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. – 488 с.

© А. В. Фафурин - д.т.н., советник ректора, проф. каф. автоматизированных систем сбора и обработки информации КНИТУ;
И. Р. Чигвинцева - ст. препод. той же кафедры, ait@kstu.ru.