

УДК 66.094.187.3;  
665.64.097.38

## ДИФфуЗИОННАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОАМИЛЕНОВ В ИЗОПРЕН В НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ ЖЕЛЕЗОКАЛИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

© 2014 г. **А.Г. Егоров**<sup>1</sup>,  
**Х.Х. Гильманов**<sup>2</sup>,  
**А.А. Ламберов**<sup>1</sup>,  
**П.В. Уртыков**<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Нижнекамск

<sup>2</sup> ОАО «Нижнекамскнефтехим»

### Введение

Процесс дегидрирования изоамиленов в изопрен в промышленных условиях, как правило, осуществляется в адиабатических реакторах с неподвижным слоем катализатора, в том числе и железокалиевого. Для понимания физико-химической сущности процесса дегидрирования, определения условий его промышленной реализации и последующей оптимизации режимов эксплуатации химического реактора необходимо разработать его математическую модель.

В работе [1] был представлен простейший вариант модели, в котором учитывалась лишь основная (обратимая) реакция дегидрирования изоамиленов в изопрен, а вторичные реакции не принимались во внимание. Этот вариант модели позволил оценить возможности применения диффузионной модели к описанию макрокинетики изучаемого процесса. Однако пренебрежение вторичными реакциями не позволяло создать полную картину процесса. В настоящей работе среди многочисленных вторичных реакций для обязательного учета в математической модели выделяются две наиболее существенные: разложение изоамиленов и изопрена с образованием углеводородов, углекислого газа и кокса и реакция саморегенерации — очищение катализатора от

кокса. Это позволило описать распределение концентраций основных компонентов реакционной смеси в реакторе (изоамиленов, изопрена, водорода, продуктов крекинга и углекислого газа), а также определить степень закоксованности катализатора.

В данной работе развивается предложенная в [1] диффузионная модель процесса дегидрирования, основанная на том, что каталитические химические реакции протекают главным образом внутри гранул и каталитическая реакция идет во внутреннем диффузионном режиме [2, 3]. Это положение подтверждается в [1] лабораторными испытаниями, проводимыми с использованием гранул катализатора различного фракционного состава, демонстрирующими наличие зависимости скорости реакции от размера гранул. Отсюда, в частности, следует, что кинетические параметры, полученные в результате стандартных лабораторных испытаний с применением сферических зерен катализатора диаметром 1–3 мм, не могут непосредственно использоваться при моделировании промышленных реакторов, в которых загружают цилиндрические гранулы диаметром 4 мм и длиной 10–20 мм. Учет лимитирующего влияния на кажущуюся скорость реакции диффузионного потока от поверхности вглубь зерен катализатора является, на наш взгляд, необходимым элементом математической модели дегидрирования изоамиленов в изопрен.

### Основные физические и химические процессы

Процесс дегидрирования изоамиленов осуществляется в адиабатических реакторах с неподвиж-

*Егоров А.Г.* – д-р физ.-мат. наук, проф. Казанского федерального университета. Тел.: (905) 319-95-38. E-mail: egorov2@ksu.ru

*Гильманов Х.Х.* – д-р техн. наук, первый зам. генерального директора ОАО «Нижнекамскнефтехим», гл. инженер той же организации. Тел.: (8555) 37-58-77. E-mail: shakirovams@nknh.ru

*Ламберов А.А.* – д-р техн. наук, проф. Казанского федерального университета. E-mail: Alexander.Lambergov@ksu.ru

*Уртыков П.В.* – аспирант того же университета. Тел.: (987) 222-05-24. E-mail: urtyakov@ksu.ru

ным слоем железокалиевого катализатора при температурах 570—630 °С и мольном разбавлении сырья водяным паром в отношении от 1 : 20 до 1 : 30. Реакция дегидрирования является эндотермической, обратимой и сопровождается увеличением объема вследствие выделения водорода. Дегидрирование изоамиленов проводят в присутствии водяного пара с целью подвода тепла в зону реакции, снижения парциального давления водорода [4] и удаления кокса с поверхности катализатора путем его газификации [5].

Зернистый слой реактора представляет собой бипористую среду. Эта среда составлена из зерен — гранул катализатора, в свою очередь также имеющих пористую структуру. Порозность самого слоя и пористость гранул примерно одинаковы и составляют примерно 0,4. В то же время размер пор слоя и пор гранул, а следовательно, и значения их фильтрационного сопротивления отличаются на много порядков. Поэтому основной фильтрационный поток проходит по межзерновому пространству. Как следствие перенос реакционных компонентов и тепла вдоль реактора осуществляется именно в этом пространстве.

В соответствии с представленной картиной процесса реакционные компоненты и тепло за счет диффузионного и теплового потоков поступают из гранул катализатора в межзерновое пространство, по которому далее переносятся вдоль оси реактора. Указанные потоки внутри гранулы — следствие химических реакций, скорость которых зависит от концентраций компонентов реакционной смеси в каждой точке гранулы, температуры и давления. Последние две величины можно считать постоянными по грануле и совпадающими с температурой и давлением на ее поверхности.

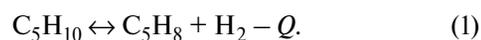
Что касается полей концентраций компонентов внутри гранулы, то они существенно неоднородны: концентрация изоамиленов уменьшается, а изопрена увеличивается от поверхности в глубь гранулы.

В процессе эксплуатации катализатора происходит постепенное снижение его активности, обусловленное отложением углерода (кокса) на его поверхности, что приводит к блокированию активных центров. Дезактивация реактора из-за коксовых отложений начинает проявляться лишь при заметных временах его пробегов, поэтому при описании лабораторных испытаний мы будем ею пренебрегать. С другой стороны, для реакторов с саморегенерирующимся катализатором через некоторый промежуток времени (2—3 дня при стандартных условиях)

после начала эксплуатации очищение катализатора за счет реакции саморегенерации компенсирует накопление коксовых отложений, появляющихся вследствие реакции крекинга. Поскольку время эксплуатации промышленных реакторов очень велико, основной интерес представляет изучение квазистационарных процессов с установившейся концентрацией кокса на зернах катализатора.

В ходе эксплуатации реактора часть коксовых отложений графитизируется или внедряется в приповерхностный слой металла [6], становится невымываемой и уже не вступает в реакцию саморегенерации. Данное явление приводит к медленному необратимому снижению эффективности катализатора.

В условиях промышленного процесса все изомеры изоамилена дегидрируются до изопрена. В разрабатываемой математической модели будем объединять их в единую группу, записывая обобщенную реакцию дегидрирования в виде



Через  $Q$ , кДж/моль, обозначено количество теплоты, поглощающееся в результате реакции.

Кроме основной обратимой реакции дегидрирования в реакторе протекают многочисленные вторичные реакции, из которых, как отмечалось выше, математическая модель учитывает две наиболее значимые.

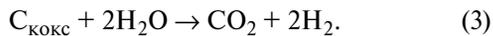
Первая — крекинг изоамиленов и изопрена с образованием углеводородов  $C_1$ — $C_4$ , углекислого газа и кокса  $C_{\text{кокс}}$ . В настоящее время нет общепринятых представлений о его механизме. Достоверно не известен не только химический состав продуктов крекинга, но и преимущественный источник их образования (изоамилены или изопрен). Поэтому при исследовании рассматривались две альтернативные модели, предполагающие преимущественный крекинг изопрена или изоамиленов. Вторым вариантом модели оказался более предпочтительным ввиду лучшего качества описания как лабораторных экспериментов, так и результатов эксплуатации промышленных реакторов. Главным же аргументом в пользу данного варианта модели стала возможность описания лабораторных и промышленных данных, полученных для одного вида катализатора, с помощью единого набора параметров математической модели, характеризующих свойства катализатора, за исключением энергии активации реакции крекинга, которую, как выяснилось, необходимо увеличивать при переходе к моделированию работы промышленных реакторов. Поэтому далее все

результаты будут приведены для варианта модели, предполагающего отсутствие крекинга изопрена.



Здесь  $C_{nc}H_{nh}$  — продукты крекинга, химический состав (коэффициенты  $nc, nh$ ) которых, а также стехиометрические коэффициенты  $c_i, i = 1, 2, 3$ , заранее не фиксируются, а подбираются в ходе адаптации модели. В результате их подбора, основанного на измерениях состава контактного газа в промышленных реакторах, загруженных катализаторами ЖКД-3 и ЖКД-4, были получены значения  $nc = 2,5, nh = 4,6, c_1 = 1,09, c_2 = 1,7, c_3 = 0,75$ , гарантирующие качественное описание содержания водорода, продуктов крекинга и углекислого газа в контактном газе при соответствующем качестве описания данных по содержанию изоамиленов и изопрена. Поэтому далее теоретические и экспериментальные данные будем согласовывать лишь по концентрациям изоамиленов и изопрена, полагая, что концентрации водорода, продуктов крекинга и углекислого газа будут согласованы с той же точностью.

Второй из учитываемых в модели вторичных реакций является реакция саморегенерации — очищение катализатора от кокса:



Обратим внимание также на то обстоятельство, что во вторичных реакциях (2) и (3) не принимаются в расчет теплоты реакций. Полагается, что выделяющееся или поглощающееся в ходе этих реакций суммарное количество тепла много меньше того, что поглощается в ходе основной реакции. Поэтому соответствующий учет можно осуществить путем небольшой коррекции теплоты  $Q$  основной реакции. Для качественного описания промышленных данных по распределению температуры вдоль оси реактора оказалось необходимо принять  $Q$  равной  $1,1 \cdot 10^5$  Дж/моль.

## Математическая модель

Разрабатываемая в данной работе математическая модель естественным образом разделяется на две взаимосвязанные подмодели. Первая из них — модель процесса в слое катализатора — описывает процессы фильтрации и тепломассопереноса в межзерновом пространстве. Вторая — модель процесса в зерне катализатора — описывает диффузию и химические реакции внутри зерен.

Модель процесса в слое катализатора служит для нахождения вектора массовых концентраций компонентов  $x = (x_1, x_2, x_3, x_4, x_5)$ , кг/кг, реакционной смеси, температуры  $T$ , К, и давления  $p$ , Па, в межзерновом пространстве. Индексами  $i = 1, \dots, 5$  здесь обозначены компоненты в следующем порядке: изоамилены, изопрен, водород, продукты крекинга, углекислый газ. В стационарном случае все эти величины зависят лишь от координаты  $z$ , м, отсчитываемой от входного сечения внутрь слоя катализатора вдоль оси реактора.

Модель процесса в зерне служит для нахождения вектора массовых концентраций компонентов  $X = (X_1, X_2, X_3, X_4, X_5)$ , кг/кг, реакционной смеси внутри гранулы катализатора. Компоненты этого вектора зависят как от положения  $z$  гранулы внутри реактора, так и от пространственной координаты  $r$ , м, отсчитываемой от центра гранулы к ее поверхности. Взаимосвязь подмоделей осуществляется следующим образом. Для решения задачи в слое необходимо знать кажущиеся скорости реакции  $w(z)$ , моль/(м<sup>3</sup>·с), обеспечивающие поступление (отбор) в реакционную смесь ее компонентов. Кажущиеся скорости определяются через диффузионные потоки компонентов из зерна и являются функционалами от вектора  $X(z, r)$ . Наоборот, определение  $X(z, r)$  требует знания концентраций  $x(z)$ , а также температуры  $T(z)$  и давления  $p(z)$  на поверхности гранулы, от которых зависят истинные скорости реакции. Температуру и давление, как было оговорено выше, можно считать постоянными внутри гранулы. Указанные взаимосвязи подмоделей и общая структура математической модели представлена на рис. 1.

Рассмотрим более подробно модель в слое катализатора. Приняв схему реактора идеального вытеснения, получим для распределения концентраций реагентов вдоль реактора следующие дифференциальные уравнения:

$$\frac{G}{S} \frac{dx_i}{dz} = M_i U_i, \quad i = 1, \dots, 5, \quad (4)$$

с граничными условиями

$$x_i|_{z=0} = x_i^0, \quad i = 1, \dots, 5,$$

где  $S$  — площадь поперечного сечения реактора, м<sup>2</sup>;  $G$  — массовый расход сырья, кг/с;  $M_i$  — молярная масса  $i$ -го газового компонента, кг/моль;  $x_i^0$  — массовые концентрации компонентов на входе в реактор, кг/кг;  $U_i$ , моль/(м<sup>3</sup>·с), — производство  $i$ -го компонента в единице объема реактора в единицу времени, которое можно выразить через кажущиеся

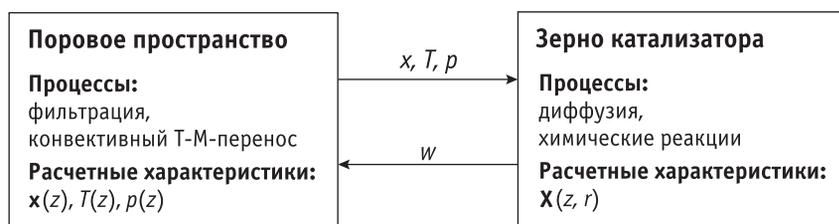


Рис. 1. Общая структура математической модели

скорости реакций  $w_A, w_B, w_C$ , моль/(м<sup>3</sup>·с), дегидрирования (А), крекинга изоамиленов (В) и саморегенерации (С), которые определяются как количество вещества, прореагировавшего за единицу времени в единице объема реактора:

$$\begin{cases} U_1 = -w_A - w_B, \\ U_2 = w_A, \\ U_3 = w_A + c_1^1 w_B + 2w_C, \\ U_4 = c_2^1 w_B, \\ U_5 = w_C. \end{cases}$$

Температура  $T = T(z)$  газовой смеси подчинена уравнению конвективного теплопереноса

$$\frac{Gc}{S\alpha} \frac{dT}{dz} = w_A Q. \quad (5)$$

Здесь  $\alpha$ , кг/кг, — массовая концентрация реагирующей смеси в общем потоке газа (реагирующая смесь + пары воды);  $c$ , Дж/(моль·К), — теплоемкость газа, которую в силу малости  $\alpha$  будем отождествлять с теплоемкостью паров воды.

Давление  $p = p(z)$  в реакторе определяется с использованием уравнения фильтрации Дарси

$$-\frac{\partial p}{\partial z} = \frac{G\mu}{\alpha \rho m S k}, \quad (6)$$

где  $\rho$ , кг/м<sup>3</sup>, — плотность газа;  $k$ , м<sup>2</sup>, — проницаемость пористой среды;  $m$  — порозность зернистого слоя;  $\mu$ , Па·с, — вязкость газа, которую в силу малости  $\alpha$  будем отождествлять с вязкостью паров воды.

Представленная система уравнений (4)–(6) служит для нахождения распределения вдоль оси реактора массовых концентраций газовых компонентов в реакционной смеси  $x_i(z)$ , температуры  $T(z)$  и давления  $p(z)$ . Общая система (4)–(6) равно справедлива как для промышленных, так и для лабораторных реакторов. В последнем случае она упрощается отбрасыванием уравнений (5), (6) для температуры и давления. Их заменяют условия изотермичности и изобаричности реактора:

$$T = T_{\text{вх}}, \quad p = p_{\text{атм}},$$

где  $T_{\text{вх}}$  — температура газа на входе в реактор;  $p_{\text{атм}}$  — атмосферное давление.

Рассмотрим подмодель в зерне катализатора. Для удобства перейдем к мольным концентрациям  $C_i, c_i, i = 1, \dots, 5$ , моль/м<sup>3</sup>,

компонентов в газе, которые связаны с их массовыми концентрациями  $X_i, x_i, i = 1, \dots, 5$  в реакционной смеси внутри зерна и в межзерновом пространстве формулами

$$C_i = \frac{\alpha \rho}{M_i} X_i, \quad c_i = \frac{\alpha \rho}{M_i} x_i.$$

Распределение компонентов внутри зерна описывается стационарными уравнениями диффузии:

$$\left. \begin{aligned} -D_1 L(C_1) &= -V^{(A+)} + V^{(A-)} - V^B, \\ -D_2 L(C_2) &= V^{(A+)} - V^{(A-)}, \\ -D_3 L(C_3) &= V^{(A+)} - V^{(A-)} + c_1 V^B + 2V^C, \\ -D_4 L(C_4) &= c_2^1 V^B, \quad -D_5 L(C_5) = V^C, \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

где  $D_i$ , м<sup>2</sup>/с, — эффективный коэффициент диффузии  $i$ -го компонента,  $L$  — оператор Лапласа в сферической  $k = 2$  (при описании лабораторных экспериментов, когда зерна катализатора имеют форму шара) или цилиндрической  $k = 1$  (при описании промышленных реакторов, где используется катализатор цилиндрической формы) системе координат:

$$L = \frac{1}{r^k} \frac{\partial}{\partial r} r^k \frac{\partial}{\partial r}.$$

Граничными условиями для уравнений (7) являются условие симметричности относительно центра зерна:

$$\left. \frac{dC_i}{dr} \right|_{r=0} = 0, \quad i = 1, \dots, 5, \quad (8)$$

и условие непрерывности концентраций компонентов на границе гранулы:

$$C_i|_{r=a} = c_i, \quad i = 1, \dots, 5. \quad (9)$$

Здесь  $a$  — радиус зерна, м.

Фигурирующие в правых частях уравнений (7) истинные скорости реакций  $V^{(A+)}, V^{(A-)}, V^B, V^C$ , моль/(м<sup>3</sup>·с), определяются как количество молей, реагирующих за единицу времени в единице объема

гранулы в реакциях дегидрирования (прямой и обратной), крекинга изоамиленов и саморегенерации. Кажущиеся скорости реакций  $w_A, w_B, w_C$  выражаются через истинные по формулам

$$\begin{aligned} w_A &= (1-\varepsilon)\langle V^{A+} - V^{A-} \rangle, \\ w_B &= (1-\varepsilon)\langle V^B \rangle, \\ w_C &= (1-\varepsilon)\langle V^C \rangle. \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь угловые скобки означают взятие среднего по объему зерна;  $\varepsilon$  — порозность зернистого слоя.

Обратимся к уравнению для концентрации  $C_6$ , мас.%, кокса в единице массы зерна. Имея в виду, что изменение  $C_6$  происходит в результате реакций крекинга и саморегенерации, запишем

$$\frac{\rho_k}{M_{\text{кокс}}} \frac{dC_6}{dt} = c_3^1 V^B - V_c, \quad (11)$$

где  $\rho_k$ , кг/м<sup>3</sup>, — кажущаяся плотность катализатора;  $M_{\text{кокс}}$ , кг/моль, — молярная масса кокса.

Для учета накопления невымываемого кокса введем обозначение  $\phi$ , представляющее собой долю свободных (не заблокированных коксом) активных центров. Будем предполагать, что концентрация кокса  $C_6$  пропорциональна доле заблокированных центров  $(1 - \phi)$ , которая складывается из доли активных центров, занятых вымываемым  $(1 - \vec{\phi})$ , а также невымываемым коксом:

$$1 - \phi(r, z, t) = 1 - \vec{\phi}(r, z, t) + \gamma \int_0^t [1 - \vec{\phi}(r, z, t)] dt. \quad (12)$$

Здесь  $\gamma$ , 1/с, — адаптационный параметр, обозначающий долю вымываемого кокса, графитизирующегося (становящегося невымываемым) за единицу времени. Начальное условие

$$C_6|_{t=0} = 0 \text{ или } \phi|_{t=0} = 1 \quad (13)$$

соответствует отсутствию кокса на катализаторе в начальный момент времени.

Конкретизация задачи (7)—(9), (11)—(13) предполагает задание кинетики реакции, т.е. зависимости скоростей реакций  $V^{(A+)}, V^{(A-)}, V^B, V^C$  от концентраций компонентов, температуры  $T$  и давления  $p$ . В данной работе принимаются простейшие кинетические соотношения вида:

$$\begin{aligned} V^{(A+)} &= \phi k_+(T) C_1, & V^{(A-)} &= \phi k_+(T) \frac{C_2 C_3}{C_a(T, p)}, \\ V^B &= \phi k_{cr}(T) C_1, & V^C &= (1 - \vec{\phi}) k_{reg}(T) C_{\text{пар}}. \end{aligned} \quad (14)$$

Функция  $k_+(T)$ , 1/с, определяется по формуле

$$k_+(T) = k_+(T_0) \exp\left(\frac{E_+(T - T_0)}{RTT_0}\right),$$

где  $E_+$ , Дж/моль, — энергия активации реакции дегидрирования,  $R = 8,31$  Дж/(моль·К) — универсальная газовая постоянная.

Функция  $C_a(T, p)$ , моль/м<sup>3</sup>, выражается через температуру и давление по формуле

$$C_a(T, p) = C_{\text{пар}} \frac{K_p}{p} \exp\left(\frac{E_-(T - T_0)}{RTT_0}\right),$$

где  $K_p$ , Па, — константа равновесия основной реакции;  $E_-$ , Дж/моль, — энергия активации реакции гидрирования изопрена в изоамилены,  $C_{\text{пар}}$ , моль/м<sup>3</sup>, — мольная концентрация паров воды в газовом объеме внутри зерна.

Для функций  $k_{cr}(T), k_{reg}(T)$  принималось аналогично:

$$k_{cr}(T) = k_{cr}(T_0) \exp\left(\frac{E_{cr}(T - T_0)}{RTT_0}\right),$$

$$k_{reg}(T) = k_{reg}(T_0) \exp\left(\frac{E_{reg}(T - T_0)}{RTT_0}\right),$$

где  $E_{cr}, E_{reg}$ , Дж/моль, — энергии активации реакций крекинга и саморегенерации соответственно.

При описании промышленных данных будем считать концентрацию кокса установившейся. В этом случае производная по времени в уравнении (11) равна нулю, откуда

$$V_c = c_3 V^B. \quad (15)$$

С учетом уравнений (14) из (15) в силу малости доли графитизированных активных центров следует, что

$$\phi = \frac{1}{1 + c_3 \frac{k_{cr}}{k_{reg} C_{\text{пар}}} C_1}. \quad (16)$$

Полученное соотношение используется при моделировании промышленных реакторов вместо уравнения (11).

Система уравнений (7)—(9), (13), (14), (16) представляет собой модель в зерне катализатора, описывающую процессы в гранулах катализатора. Она служит для нахождения распределения в грануле мольных концентраций газовых компонентов  $C_i(z, r)$  и степени закоксованности катализатора  $\phi(z, r)$ .

Оценка работы реактора проводится по коэффициентам: ВП, мас.%, — выход целевого продукта в

расчете на пропущенное сырье и ВР, мас.%, — выход целевого продукта в расчете на разложенное сырье, определяемым по концентрациям изоамиленов и изопрена

$$\text{ВП} = \frac{x_2 - x_2^0}{x_1^0} \cdot 100 \%,$$

$$\text{ВР} = \frac{x_2 - x_2^0}{x_1^0 - x_1} \cdot 100 \%.$$

## Адаптация и тестирование модели

Представленная математическая модель включает десять адаптационных параметров:  $D$ ,  $k_+(T_0)$ ,  $E_+$ ,  $K_p$ ,  $E_-$ ,  $k_{cr}(T_0)$ ,  $E_{cr}$ ,  $k_{reg}(T_0)$ ,  $E_{reg}$ ,  $\gamma$ . Их нахождение производилось методом подбора с целью наилучшего описания фактических данных для каждого типа катализатора. Параметр  $D$  при этом считался универсальным для всех типов катализатора как в лабораторных, так и в промышленных условиях, и принимался равным  $2,4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ .

Использование результатов лабораторных испытаний позволяет найти шесть из девяти оставшихся параметров модели. Параметры  $k_{reg}(T_0)$ ,  $E_{reg}$  и  $\gamma$ , характеризующие реакцию саморегенерации и накопление невымываемого кокса, не могут быть определены в лаборатории. Для их нахождения требуется анализ промышленных данных. Результат подбора параметров для различных катализаторов представлен в табл. 1. Размерности всех констант были указаны ранее и в дальнейшем не приводятся.

В качестве примера описания лабораторных данных рассмотрим испытания катализатора КДО, проводившиеся в два этапа, на каждом из которых использовалось  $40 \text{ см}^3$  фракции катализатора диаметром 2—3 мм.

Первый этап испытаний проводился при объемной скорости подачи сырья  $G_0 = 1 \text{ ч}^{-1}$ , мольном разбавлении сырья водяным паром 1 : 20 и температуре дегидрирования, меняющейся от 600 до 625 °С.

Объемная скорость подачи сырья  $G_0$  связана с массовым расходом  $G$  формулой

$$G_0 = \frac{3600G}{V\rho^*},$$

где  $V$  — объем реактора;  $\rho^* = 650 \text{ кг/м}^3$  — плотность сырья при нормальных условиях. Второй этап испытаний проводился при мольном разбавлении сырья водяным паром 1 : 20, температуре дегидрирования 600 °С и объемной скорости подачи сырья  $G_0$ , изменяющейся от 0,55 до  $1,35 \text{ ч}^{-1}$ .

В табл. 2 для сравнения даны экспериментальные и рассчитанные по математической модели значения ВП и ВР. Из них можно сделать вывод о хорошем качестве описания математической моделью зависимости выходных характеристик от температуры и нагрузки по сырью.

В качестве примера описания промышленных данных рассмотрим работу реактора с загрузкой 50 т катализатора КДОМ-08, эксплуатировавшегося в ОАО «Нижнекамскнефтехим» с 13 мая 2011 г. по 24 апреля 2012 г. В результате нахождения параметров модели по результатам лабораторных испытаний катализатора КДОМ-08 были получены значения, приведенные в первых шести столбцах табл. 1. При этом средняя относительная погрешность описания лабораторных данных составила менее 1 %. Подбор оставшихся параметров для описания промышленных данных дал  $k_{reg}(T_0) = 0,088$ ;  $E_{reg} = 2,25 \cdot 10^5$ ;  $\gamma = 3,8 \cdot 10^{-10}$ . При этом энергия активации реакции крекинга была увеличена до  $E_{cr} = 4,5 \cdot 10^5$ .

На рис. 2 и 3 для сравнения приведены фактические данные (точки) по эксплуатации реактора и соответствующие расчетные данные (линия), полученные по математической модели. Фактические значения имеют довольно большой разброс даже в одних и тех же условиях эксплуатации. Поэтому для возможности визуальной оценки качества их описания математической моделью на графиках фактические данные по ВП и ВР были усреднены по трем и пяти соседним временным точкам соответственно.

Таблица 1

Параметры математической модели для различных катализаторов

Катализатор	$k_+(T_0)$	$E_+$	$K_p$	$E_-$	$k_{cr}(T_0)$	$E_{cr}$	$k_{reg}(T_0)$	$E_{reg}$	$\gamma$
КДО	7,4	$0,6 \cdot 10^5$	4900	$2,5 \cdot 10^5$	0,45	$1,88 \cdot 10^5$	0,021	$2,5 \cdot 10^5$	$7 \cdot 10^{-10}$
КДОМ-08	7,02	$1 \cdot 10^5$	4900	$2,9 \cdot 10^5$	0,58	$2,56 \cdot 10^5$	0,088	$2,25 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^{-10}$
ЖКД-3	7,6	$0,65 \cdot 10^5$	4900	$2,6 \cdot 10^5$	0,54	$1,97 \cdot 10^5$	0,031	$3,4 \cdot 10^5$	$7 \cdot 10^{-10}$

Таблица 2

**Сравнение экспериментальных и расчетных значений ВП и ВР для лабораторного реактора с загрузкой катализатора КДО**

№ п/п	М	$T, ^\circ\text{C}$	$G_0, \text{ч}^{-1}$	ВП <sub>эксп</sub>	ВП <sub>расч</sub>	ВР <sub>эксп</sub>	ВР <sub>расч</sub>
1	20	600	1	49,8	49,68	89,5	89,5
2	20	610	1	53,3	53,22	88,7	88,49
3	20	615	1	54,5	54,8	87,5	87,9
4	20	625	1	57,3	57,54	87	86,6
5	20	615	1	54,1	54,8	87,4	87,9
6	20	600	1	49,8	49,68	89,5	89,5
7	20	600	0,75	52,6	52,64	88,4	88,3
8	20	600	0,55	53,6	53,73	87,2	86,45
9	20	600	0,75	52,7	52,64	88,5	88,32
10	20	600	1	49,8	49,68	89,5	89,5
11	20	600	1,25	45,3	46,25	90	90,15
12	20	600	1,35	43,9	44,89	92,1	90,34

Как видно из рисунков, расчетные и фактические данные близки.

Отметим, что рассматриваемая математическая модель является почти стационарной. Расчет для каждого момента времени происходит независимо. Единственное нестационарное явление, описываемое данной моделью, — накопление невымываемого кокса, концентрация которого зависит от времени эксплуатации реактора.

Аналогичного качества согласования удается добиться и для других реакторов проточного типа с неподвижным слоем катализатора, используемых для производства изопрена в ОАО «Нижекамскнефтехим». Для оценки погрешности описания промышленных данных на рис. 4, 5 точками изображены соответственно пары значений (ВП<sub>факт</sub>, ВП<sub>расч</sub>) и (ВР<sub>факт</sub>, ВР<sub>расч</sub>) в соответствующей плоскости для реакторов на 8, 17 и 50 т катализатора. Идеальному соответствию расчетных данных фактическим отвечает прямая, изображенная сплошной линией. Пунктирные линии отвечают погрешности 5 мас.%. Как видно из представленных на рис. 4, 5 данных, согласование рассчитанных и фактических значений оказывается хорошим для всех рассмотренных реакторов.

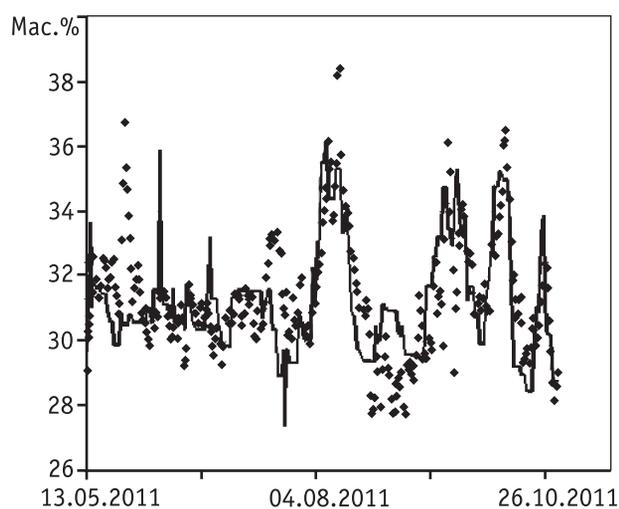


Рис. 2. ВП для реактора с 50 т катализатора КДОМ-08

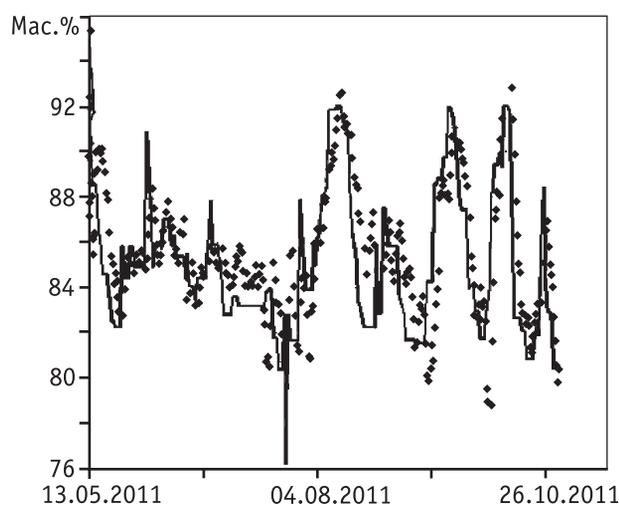
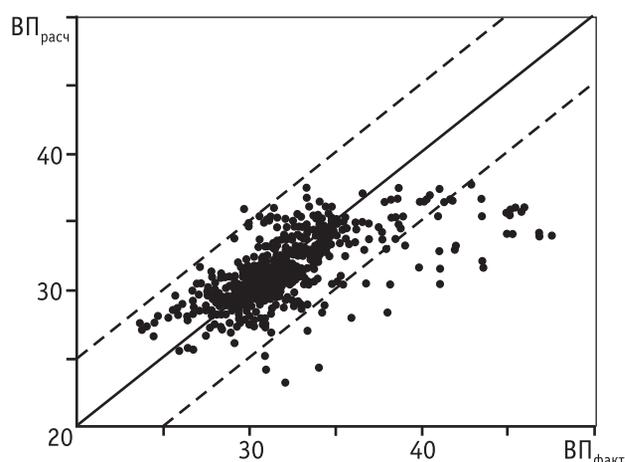


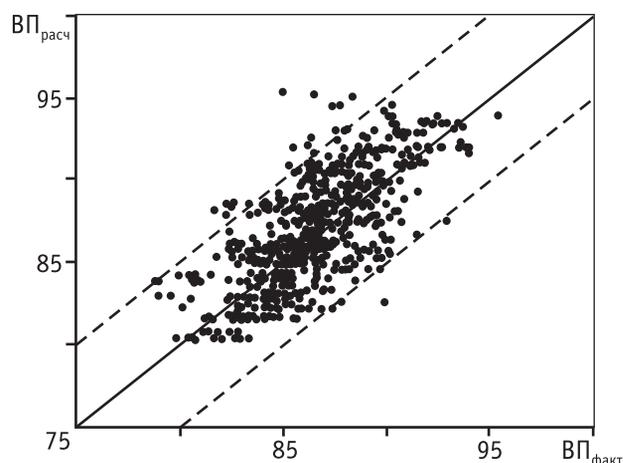
Рис. 3. ВР для реактора с 50 т катализатора КДОМ-08

Небольшое количество точек на рис. 4, расположенных под нижней пунктирной линией, соответствует замерам фактических данных после проведения регенераций катализатора разогретым паром, в ходе которых происходит промывка катализатора. При этом фактические значения ВП резко возрастают и в течение 1–3 дней, пока концентрация кокса устанавливается, превышают расчетные значения ВП. В рамках развиваемой в данной статье квазистационарной модели данное явление не описывается.

Согласно расчетам максимальная закоксованность наблюдается на входе в реактор, где доля активных центров, заблокированных коксом, составляет около  $(1 - \varphi) = 0,85 \div 0,9$ . По мере движения в глубь слоя катализатора вдоль оси реактора она снижается до  $0,7 \div 0,8$  на нижнем слое катализатора.



**Рис. 4.** Сравнение расчетных и фактических данных по ВР (мас.%) для промышленных реакторов разного объема с загрузкой катализаторов КДО, КДОМ-08 и ЖКД-3



**Рис. 5.** Сравнение расчетных и фактических данных по ВР (мас.%) для промышленных реакторов разного объема с загрузкой катализаторов КДО, КДОМ-08 и ЖКД-3

Доля активных центров, заблокированных невымываемым коксом, через год эксплуатации составляет около  $(1 - \bar{\phi}) = 0,02$ , что соответствует снижению эффективности катализатора на 5–10 %.

## Выводы

1. Предложена математическая модель процесса дегидрирования изоамиленов в реакторах с неподвижным слоем железокалиевого катализатора, учитывающая размер и форму гранул катализатора, константы скоростей и энергии активации основной реакции, процессы крекинга, саморегенерации катализатора и накопление невымываемого кокса. Параметры модели определены с использованием

экспериментальных данных, полученных в лабораторных и промышленных условиях.

2. Сделанное в модели предположение о преимущественном крекинге изоамиленов по сравнению с изопреном позволяет более качественно описать фактические данные.

3. Измеренные при лабораторных испытаниях скорости реакций дегидрирования и крекинга изоамиленов, значения энергии активации прямой и обратной ветви основной реакции могут использоваться при моделировании работы промышленных реакторов.

4. Разработанная модель описывает обширный фактический материал, полученный при проведении процесса дегидрирования в промышленных адиабатических реакторах проточного типа с неподвижным слоем железокалиевого катализатора (на примере катализаторов КДО, КДОМ-08, ЖКД-3). Это свидетельствует о возможности использования данной модели для оптимизации технологических параметров процесса.

5. Рассмотренные в работе железокалиевые катализаторы КДО, КДОМ-08, ЖКД-3 имеют близкие по величине параметры математической модели (см. табл. 1). Из отличий можно выделить более высокое значение константы скорости саморегенерации катализатора КДОМ-08 по сравнению с КДО и ЖКД, что говорит о его меньшей закоксованности. Однако имеющиеся небольшие различия в параметрах в целом компенсируют друг друга и однозначного предпочтения какому-либо из катализаторов отдать нельзя.

## Литература

1. Егоров А.Г., Ламберов А.А., Дементьева Е.В., Уртяков П.В. // Катализ в промышленности. 2011. № 5. С. 54.
2. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986.
3. Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н., Васильева В.Н., Васильев В.П., Киселева В.Л., Белоногов К.Н., Гостикин В.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 2001.
4. Крылов О.В. Гетерогенный катализ: Учебное пособие для вузов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004.
5. Meima R.G., Govind M. // Applied Catalysis A: General. 2001. Vol. 212. P. 239.
6. Ивашкина Е.Н., Францина Е.В., Романовский Р.Е., Долганов И.М., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В. // Катализ в промышленности. 2012. № 1. С. 40.