

УДК 519.87 : 66.011

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛБУТЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДНЫХ ЖЕЛЕЗОКАЛИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2014 г. **С.А. Мустафина**¹,
Д.В. Берзина¹,
Д.Ю. Смирнов²

¹ Стерлитамакский филиал Башкирского
государственного университета

² Филиал ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет
технологий и управления им. К.Г. Разумовского» в г. Мелеуз

Введение

Синтетические полиизопреновые каучуки (СКИ) пользуются большим спросом в мире, так как являются почти полноценной альтернативой натуральному каучуку (НК) и, в принципе, более предпочтительны из-за возможности целенаправленного регулирования их свойств. Затраты на производство СКИ из изопрена обычно составляют 25–30 % от себестоимости СКИ, т.е. эффективность производства в целом определяют затраты на синтез изопрена. Поэтому основное внимание уделяют совершенствованию существующих и созданию новых процессов его производства на основе доступного углеводородного сырья.

В промышленных условиях процесс осуществляется при температуре 570–630 °С и мольном разбавлении сырья водяным паром 1 : 20. Процесс проходит в присутствии оксидных железокалиевых катализаторов. Несмотря на все достоинства процесса, он остается дорогим и энергоемким. Чтобы он стал экономически выгодным, необходимо увеличить конверсию метилбутенов (X_{ii}) до 42–45 % при избирательности по изопрену (S_{ii}) не менее 83 %.

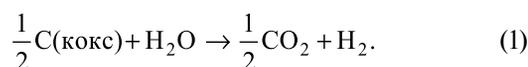
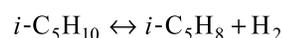
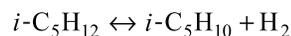
Поэтому совершенствование процесса дегидрирования метилбутенов является актуальной задачей. Ее решению посвящена настоящая работа.

Экспериментальная часть

Необходимым условием расчета промышленного процесса является знание его кинетической и математической модели. Для понимания физико-химической сущности каталитической реакции, последующего математического моделирования каталитического процесса и определения условий его промышленной реализации необходимо прежде всего детально исследовать кинетику рассматриваемой каталитической реакции [1].

При обработке экспериментальных данных по исследуемому процессу изомеры пентана объединяли в групповой компонент $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$, метилбутены — в компонент $i\text{-C}_5\text{H}_{10}$, изомеры изопрена — в компонент $i\text{-C}_5\text{H}_8$, продукты крекинга — в компонент ПК.

На основе анализа данных эксперимента и литературы [2, 4] была предложена четырехстадийная схема превращений для процесса дегидрирования углеводородов C_5 . Схема и соответствующие ей кинетические уравнения скоростей имеют следующий вид:



Мустафина С.А. – д-р физ.-мат. наук, проф., зав. кафедрой математического моделирования Стерлитамакского филиала Башкирского государственного университета. Тел.: (3473) 43-10-39.
E-mail: mustafina_sa@rambler.ru

Берзина Д.В. – аспирант той же кафедры. Тел. тот же.
E-mail: berzina_d@mail.ru

Смирнов Д.Ю. – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Информационные технологии» филиала ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет технологий и управления им. К.Г. Разумовского» в г. Мелеуз. E-mail: denis_mgutu@rambler.ru

Кинетическая модель представляет собой совокупность элементарных стадий реакций и уравнений, характеризующих зависимость скорости химического превращения реагентов от параметров реакции. При построении кинетической модели будем придерживаться следующего алгоритма.

Примем для первой реакции в качестве лимитирующей стадии поверхностную реакцию r_2 , тогда

$$\begin{aligned} r_1 = r_3 = r_4 &= 0, \\ r_1 &= k_1^+ C_A \theta_0 - k_1^- \theta_A, \\ r_2 &= k_2^+ \theta_A \theta_0 - k_2^- \theta_R \theta_S, \\ r_3 &= k_3^+ \theta_R - k_3^- C_R \theta_0, \\ r_4 &= k_4^+ \theta_S - k_4^- C_S \theta_0, \end{aligned}$$

где A — исходный реагент, R — целевой продукт, S — побочный продукт, $\theta_0, \theta_A, \theta_R, \theta_S$ — доля свободных центров катализатора и доли адсорбированных молекул веществ A, R, S от общего количества соответственно, C_A, C_R, C_S — концентрации соответствующих компонентов.

$$\theta_0 + \theta_A + \theta_R + \theta_S = 1. \quad (2)$$

Из первого выражения получим

$$k_1^+ C_A \theta_0 = k_1^- \theta_A \Rightarrow \theta_A = K_1 C_A \theta_0.$$

Из второго и третьего выражений получим

$$\begin{aligned} \theta_R &= \frac{1}{K_3} C_R \theta_0, \\ \theta_S &= \frac{1}{K_4} C_S \theta_0, \\ K_i &= \frac{k_i^+}{k_i^-}. \end{aligned}$$

Из уравнения (2) получим

$$\theta_0 + \theta_A + \theta_S + \theta_R = \theta_0 \left(1 + K_1 C_A + \frac{1}{K_3} C_R + \frac{1}{K_4} C_S \right),$$

тогда

$$\theta_0 = \frac{1}{(1 + b_1 C_A + b_3 C_R + b_4 C_S)}.$$

Подставим результаты в выражение для r_2 :

$$\begin{aligned} r_2 &= k_2^+ C_A \theta_0^2 - k_2^- \frac{1}{K_3} C_R \theta_0 \frac{1}{K_4} C_S \theta_0, \\ r_2 &= \frac{k^+ C_A - k^- C_R C_S}{(1 + b_1 C_A + b_3 C_R + b_4 C_S)^2}, \end{aligned}$$

$$k^+ = k_2^+ \frac{k_1^+}{k_1^-}, \quad k^- = k_2^- \frac{k_3^- k_4^-}{k_3^+ k_4^+},$$

$$b_1 = \frac{k_1^+}{k_1^-}, \quad b_3 = \frac{k_3^-}{k_3^+}, \quad b_4 = \frac{k_4^-}{k_4^+}.$$

Аналогично составлены уравнения скоростей остальных реакций. Тогда кинетические уравнения скоростей, соответствующие реакциям (1), можно записать в виде системы:

$$\begin{aligned} W_1 &= \frac{k_{+1} C_1 - k_{-1} C_2 C_4}{(1 + b_{11} C_1 + b_{12} C_2 + b_{13} C_3)^2}, \\ W_2 &= \frac{k_{+2} C_2 - k_{-2} C_3 C_4}{(1 + b_{21} C_2 + b_{22} C_3 + b_{23} C_4)^2}, \\ W_3 &= \frac{k_3 C_3}{1 + b_3 C_4}, \\ W_4 &= \frac{k_4}{1 + b_4 C_4}, \end{aligned} \quad (3)$$

где C_i — концентрации компонентов (моль/л), индексация компонентов по i : 1 — изопентан, 2 — метилбутены, 3 — изопрен, 4 — водород, 5 — продукты скелетных превращений (или продукты крекинга — ПК), 6 — диоксид углерода; W_j — скорости химических реакций (кмоль/(м³·ч)); k_i — константы скоростей реакций; b_i — коэффициенты адсорбции (м³/кмоль).

Константы для выбранной температуры пересчитываются через опорную температуру ($T_{\text{оп}} = 620$ °C или $T_{\text{оп}} = 893$ K) по формуле Аррениуса:

$$\begin{aligned} k_i(T) &= k_i(T_{\text{оп}}) \cdot \exp \left[\frac{E_i}{RT_{\text{оп}}} \left(1 - \frac{T_{\text{оп}}}{T} \right) \right], \\ b_i(T) &= b_i(T_{\text{оп}}) \cdot \exp \left[\frac{Q_i}{RT_{\text{оп}}} \left(\frac{T_{\text{оп}}}{T} - 1 \right) \right]. \end{aligned}$$

Для определения основных кинетических параметров на базе экспериментальных данных использовался изотермический реактор, в котором учитывался ряд факторов:

- изменение числа молей реакционной газовой смеси;
- торможение химических реакций компонентами реакционной смеси;
- процессы дезактивации и одновременно протекающей регенерации катализатора.

В промышленных условиях процесс дегидрирования метилбутенов экономически выгодно проводить в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем

твердого катализатора (в реакторе вытеснения). Для изучения закономерностей процесса построим математическую модель, которая учитывает изменение числа молей в газовой фазе за счет реакций (1). При ее создании сделаем следующие допущения: конвективная диффузия не оказывает заметного влияния на протекание процесса, распределение реакционного потока равномерно по сечению реактора, в реакторе обеспечивается идеальный контакт сырья с катализатором, изменение свойств катализатора во времени не учитывается. При таких условиях математическое описание неизотермического процесса дегидрирования метилбутенов в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем катализатора записывается в виде системы уравнений материального и теплового балансов. В элементе объема реактора (ΔV) за время (Δt) изменение массы реагирующих компонентов происходит за счет:

— подачи сырья в реактор со скоростью U_0 :

$$U_0 C_i^0 \Delta t = N_0 x_i^0 \Delta t;$$

— выхода сырья из реактора со скоростью U :

$$U C_i \Delta t = N x_i \Delta t;$$

— протекания химических реакций:

$$\left(\sum_j v_{ij} W_j \right) \Delta V \Delta t.$$

Тогда материальный баланс дегидрирования углеводородов C_5 в изотермическом реакторе идеального вытеснения записывается в виде системы дифференциальных уравнений:

$$\frac{d(Nx_i)}{v dt} + \frac{d(Nx_i)}{dV} = \sum_{j=1}^4 v_{ij} W_j \quad (4)$$

с граничными условиями при $V = 0$:

$$x_i = x_i^0.$$

Система уравнений (4) замыкается условием нормировки по компонентам газовой фазы:

$$\sum_{i=1}^6 x_i = 1.$$

Умножив (4) на V_p/N_0 , получим систему дифференциальных уравнений:

$$\frac{d(Nx_i)}{d\tau} + \frac{d(Nx_i)}{d\xi} = \sum_{j=1}^4 v_{ij} \omega_j, \quad (5)$$

где $\xi = V/V_p$ — безразмерный объем реактора, $N = N/N_0$ — относительное изменение числа молей реакционной среды, $\omega_j = W_j V_p / N_0$.

С учетом нормировки получим

$$\frac{dN}{d\tau} + \frac{dN}{d\xi} = F_N = \sum_{j=1}^4 \omega_j \sum_{i=1}^6 v_{ij}. \quad (6)$$

Продифференцировав уравнения (6), получим

$$x_i \frac{dN}{d\tau} + N \frac{dx_i}{d\tau} + x_i \frac{dN}{d\xi} + N \frac{dx_i}{d\xi} = F_i = \sum_{j=1}^4 v_{ij} \omega_j. \quad (7)$$

Умножим (6) на x_i и вычтем из (7). Тогда получим систему дифференциальных уравнений материального баланса:

$$\begin{aligned} \frac{dx_i}{d\tau} + \frac{dx_i}{d\xi} &= \frac{F_i - x_i F_N}{N}, \\ i &= 1, \dots, 6, \\ F_i &= \sum_{j=1}^4 v_{ij} \omega_j, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN}{d\tau} + \frac{dN}{d\xi} &= F_N = \sum_{j=1}^4 \delta_j \omega_j, \\ \delta_j &= \sum_{i=1}^6 v_{ij} \end{aligned} \quad (9)$$

с граничными условиями:

$$\begin{aligned} \xi = 0: \quad x_i &= x_i^0, \quad N = 1, \\ \tau = 0: \quad x_i &= 0, \quad N = 1. \end{aligned}$$

Тепловой баланс процесса дегидрирования определяется уравнением

$$\frac{dT}{d\tau} + \frac{dT}{d\xi} = \frac{1}{C_p} \sum_j Q_j \omega_j, \quad (10)$$

где C_p — мольная теплоемкость реакционной смеси (Дж/(моль·К)), Q_j — тепловые эффекты реакций (кДж/моль).

Обезразмеривая V и N , получим следующие уравнения для скоростей реакций:

$$\omega_1 = \frac{k_{+1} \tau_k z_1 - k_{-1} \tau_k z_2 z_4 C_0}{(1 + b_{11} C_0 z_1 + b_{12} C_0 z_3 + b_{13} C_0 z_4)^2},$$

$$\omega_2 = \frac{k_{+2} \tau_k z_2 - k_{-2} \tau_k z_3 z_4 C_0}{(1 + b_{21} C_0 z_1 + b_{22} C_0 z_3 + b_{23} C_0 z_4)^2},$$

$$\omega_3 = \frac{k_3 \tau_k z_3}{1 + b_3 C_0 z_4},$$

$$\omega_4 = \frac{k_4 \tau_k}{C_0 (1 + b_4 C_0 z_4)},$$

где $z_i = x_i N$ ($i = 1, \dots, 6$),

$$\tau_k = \frac{V_p \rho_c \cdot 10^{-3}}{\rho_0 U_0 \left(1 + n \frac{18}{\sum x_i^0 M_i} \right)},$$

где V_p — реакционный объем (м^3), ρ_c — плотность смеси на входе в реактор ($\text{кг}/\text{м}^3$), ρ_0 — плотность сырья ($\text{кг}/\text{м}^3$), U_0 — скорость подачи сырья ($\text{м}^3/\text{ч}$), $1 : n$ — соотношение сырья и водяного пара в смеси, M_i — молекулярная масса i -го вещества.

Таким образом, построенные уравнения (8)–(10) представляют собой нестационарную неизотермическую модель процессов дегидрирования метилбутенов в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем катализатора, учитывающую изменение числа молей реакционной газовой смеси, с граничными условиями:

$$\xi = 0: \quad x_i = x_i^0, \quad N = 1, \quad T = T_0;$$

$$\tau = 0: \quad x_i = 0, \quad N = 1, \quad T = T_0.$$

Следующим этапом математического моделирования является технологическая оптимизация, т.е. определение оптимальных условий ведения процесса.

В качестве критерия оптимизации для расчета оптимального режима ведения процесса дегидрирования метилбутенов в изопрен в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем катализатора был выбран максимальный выход продукта (G_3 , $\text{кг}/\text{ч}$). Так как выход продукта существенно зависит от конверсии метилбутенов и селективности образования изопрена, то на решение наложены ограничения: конверсия $X \geq 42\%$, селективность $S \geq 83\%$ [5].

В качестве управляющих параметров были выбраны: 1) скорость подачи сырья на входе в реактор (U_0 , $\text{м}^3/\text{ч}$); 2) мольное разбавление сырья водяным паром ($1 : n$, моль пара/моль сырья); 3) температура на входе в слой катализатора (T , $^\circ\text{C}$).

Для поиска решения поставленной задачи оптимизации использовался метод глобальной минимизации на основе адаптивных диагональных кривых. Интервалы варьирования управлений имеют следующий вид:

$$590^\circ\text{C} < T < 640^\circ\text{C},$$

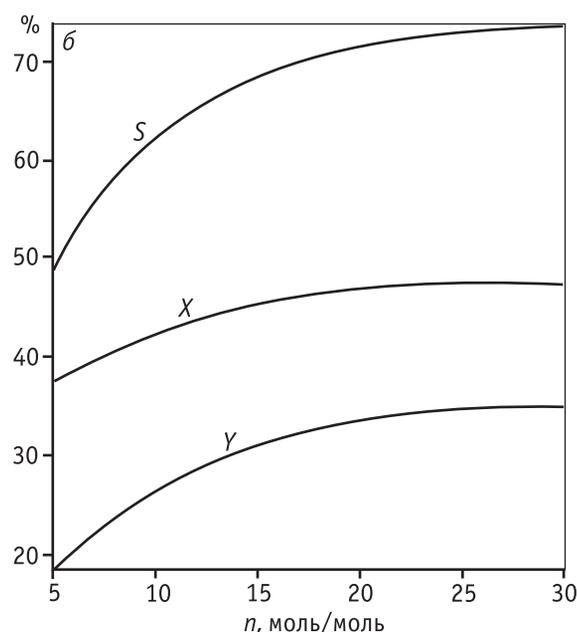
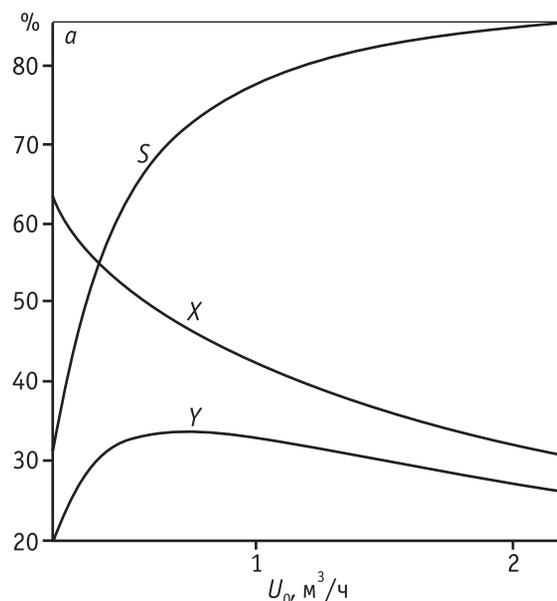
$$0,5 \text{ м}^3/\text{ч} < U_0 < 1,6 \text{ м}^3/\text{ч},$$

$$15 < n < 28.$$

Обсуждение результатов

По модели (8)–(10) проведен вычислительный

эксперимент для адиабатического реактора с неподвижным слоем катализатора объемом 18 м^3 , в ходе которого варьировали режимные параметры: скорость подачи жидкого сырья (U_0), мольное разбавление сырья водяным паром (n) и температуру на входе в слой катализатора (T_0). В качестве базовых были выбраны следующие значения управляющих параметров: $U_0 = 0,7 \text{ м}^3/\text{ч}$, $n = 15$ моль/моль сырья, $T_0 = 620^\circ\text{C}$.



Зависимость основных показателей процесса: выхода изопрена Y , селективности его образования S и конверсии метилбутенов X , в адиабатическом реакторе при вариации скорости подачи жидкого сырья (а) и мольного разбавления сырья водяным паром (б)

При повышении температуры от 580 до 680 °С конверсия метилбутонов растет, а селективность образования изопрена уменьшается и выход проходит через максимум, поскольку с ростом температуры повышается содержание в реакционной массе продуктов крекинга.

Полученные зависимости изменения основных показателей процесса: выхода изопрена (Y), селективности его образования (S) и конверсии метилбутонов (X) приведены на рисунке.

Из приведенных зависимостей следует, что при увеличении скорости подачи жидкого сырья или мольного разбавления сырья водяным паром селективность образования изопрена растет, что определяется уменьшением времени контакта. С повышением скорости подачи конверсия метилбутонов уменьшается, а их массовая доля на выходе из реактора проходит через максимум. Однако массовый выход изопрена возрастает, поскольку заметно увеличивается количество подаваемого сырья. С ростом соотношения n конверсия метилбутонов и выход изопрена проходят через максимум, что обусловливается взаимным влиянием двух факторов — увеличения средней температуры за счет подачи большего количества тепла и уменьшения времени контакта. На начальном участке выбранного интервала варьирования T_0 большее значение имеет повышение средней температуры, поэтому конверсия метилбутонов растет.

При решении задачи оптимизации были получены следующие значения управляющих параметров: скорость подачи 0,7 м³/ч; разбавление сырья водяным паром 1 : 23 моль/моль; температура на входе в

слой катализатора 619 °С. Значения режимных показателей: селективность $S = 83$ %, конверсия $X = 48$ %, выход изопрена 3,1 т/ч.

Заключение

Разработанное математическое описание каталитического процесса дегидрирования метилбутонов в изопрен позволяет проводить качественный и количественный анализы зависимостей основных показателей процесса от его режимных параметров. В результате решения задачи технологической оптимизации процесса найдены оптимальные значения режимных параметров, позволяющие получать целевые продукты с максимальным выходом при ограничениях на минимально допустимые селективность образования изопрена и конверсию метилбутонов.

Литература

1. Слинко М.Г. // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. № 6. С. 933—946.
2. Мустафина С.А., Смирнов Д.Ю., Балаев А.В., Спивак С.И. // Системы управления и информационные технологии. 2006. № 1. С. 10—14.
3. Бокин А.И., Балаев А.В., Баженов Ю.П. // Химическая промышленность. 2003. № 4. С. 52—55.
4. Ильин В.М., Балаев А.В., Касьянова Л.З., Сайфуллина А.А., Баженов Ю.П., Кутепов Б.И. // Катализ в промышленности. 2006. № 5. С. 42—47.
5. Бокин А.И., Балаев А.В., Баженов Ю.П., Касьянова Л.З., Кутепов Б.И. // Катализ в промышленности. 2004. № 6. С. 25—29.