

УДК 517.9

Учет дезактивации катализатора при построении математического описания химического процесса

© Д. В. Берзина¹, С. А. Мустафина²

Аннотация. В работе рассмотрены математические модели каталитических процессов с учетом дезактивации катализатора. На примере реакции дегидрирования циклогексана построено математическое описание и решена прямая задача.

Ключевые слова: дезактивация катализатора, каталитические реакции.

1. Введение

Важнейшими свойствами катализаторов являются: активность, селективность и стабильность. Первые два обеспечивают скорость и "качество" протекания каталитической реакции, а третье - устойчивость этих показателей в течение срока службы катализатора. Дезактивация катализаторов снижает эти свойства под действием разнообразных явлений и является одной из важнейших практических проблем промышленного катализа. Это объясняется значительными трудностями при проведении теоретических и экспериментальных исследований явлений дезактивации, такими как:

- Дезактивация катализаторов происходит, как правило, в результате одновременного действия нескольких элементарных процессов. Это затрудняет интерпретацию результатов и выявление индивидуальных вкладов отдельных процессов.
- Все явления дезактивации вызывают значительные изменения активной поверхности.
- Процессы дезактивации протекают значительно медленнее целевых реакций, поэтому соответствующие эксперименты требуют много времени и материальных затрат на исследование дезактивации.
- Многие теоретические проблемы механизмов и кинетики дезактивации остаются нерешенными. Это существенно затрудняет интерпретацию экспериментальных данных и создание моделей, способных прогнозировать поведение катализаторов [2].

Для практической точки зрения важно, с какой скоростью происходит дезактивация и какие параметры процесса на нее влияют. Ответ на этот вопрос дает кинетика дезактивации катализаторов. Поэтому кинетические уравнения должны быть более строгими для получения наиболее надежных математических моделей [3].

¹ Аспирант кафедры математического моделирования, Стерлитамакская государственная педагогическая академия, г. Стерлитамак.

² Заведующий кафедрой математического моделирования, Стерлитамакская государственная педагогическая академия, г. Стерлитамак.

2. Учет дезактивации катализатора на примере процесса дегидрирования циклогексана

Рассмотрим применение математического моделирования на примере процесса дегидрирования циклогексана. Экспериментальные данные получены в работе Ю.К. Деманова [1] для безградиентного реактора с виброоживленным слоем катализатора Pt/Al_2O_3 , $T = 360^\circ$, $P_0 = 1$ атм. Состав сырья: циклогексан (CG) - 62,5 %, бензол (B) - 2,6%, метилциклопентан (MCP) - 26,7%, н-гексан ($n-C6$) - 7,8%. Соотношение водород/сырье $\lambda = 6,4$ моль/моль.

Скорость реакции



в условиях эксперимента подчиняется уравнению первого порядка

$$r = kP_{CG}^0(1 - X); P_{CG}^0 = 1/(1 + \lambda) = 0,135 \quad (2.2)$$

где r - скорость реакции; k - константа скорости реакции; P_{CG}^0 - начальное парциальное давление циклогексана; X - степень превращения циклогексана; λ - теплопроводность;

Дезактивация происходила в результате образования кокса из метилциклопентана и н-гексана, но степень их превращения не превышала 1-2%. Таким образом, эксперименты, с одной стороны, обеспечивали независимый тип дезактивации, а с другой - позволяли контролировать падение активности по уменьшению степени превращения циклогексана (X). Избыток водорода (как и в промышленном процессе риформинга) обеспечивал частичную саморегенерацию катализатора, $P_{H_2} = 0,865$ атм [2].

Безградиентные условия протекания реакций обеспечиваются в реакторах идеального смешения. Для них справедливо общее уравнение материального баланса:

$$C_{i0} - C_i = -\tau W_i; W_i = \sum \nu_{ij} r_j, \quad (2.3)$$

где C_i - концентрации; τ - время контакта; W_i - скорость образования i -го вещества; r_j - скорость j -й реакции; ν_{ij} - стехиометрический коэффициент i -го вещества в j -й реакции [2].

Так как в рассматриваемом процессе реакция единственная, то $W_i = \nu_i r$, и уравнение (2.3) в терминах степени превращения исходного вещества A будет иметь вид:

$$X = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = \frac{\tau \nu_A}{C_{A0}} r(\bar{C}). \quad (2.4)$$

Кроме того, $r(\bar{C})$ для единственной реакции всегда можно представить функцией степени превращения:

$$r(\bar{C}) = kC_{A0}f(X). \quad (2.5)$$

С учетом дезактивации $r = r^0\alpha$ или $r(\alpha, \bar{C}) = r^0(\bar{C})\alpha$. Тогда при $\nu_A = -1$ из (2.4) и (2.5) получаем

$$X(t) = k\tau f(X)\alpha(t). \quad (2.6)$$

Дополним математическое описание уравнением изменения активности: $\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{r^0\omega_p}{\omega_j}\alpha$. Комплекс $\frac{r^0\omega_p}{\omega_j}$ также может быть выражен функцией степени превращения, и тогда уравнение дезактивации катализатора примет вид:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -k_p\varphi(X)\alpha. \quad (2.7)$$

Экспериментально измеряемой величиной является степень превращения, поэтому уравнение (2.7) необходимо записать в терминах X , выразив α через X из уравнения (2.6) [2]. Для реакции типа $A \rightarrow B$ с кинетикой первого порядка $r = kC_A\alpha = kC_{A0}(1 - X)\alpha$ система (2.6) - (2.7) примет вид:

$$X(t) = k\tau(1 - X)\alpha, \quad (2.8)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = -k_p\varphi(X)\alpha. \quad (2.9)$$

Независимой дезактивации соответствует предельный случай $\varphi(X) = C_{A0} = const$. Соответственно математическое описание процесса дегидрирования циклогексана будет иметь вид:

$$\begin{cases} X = k\tau(1 - X)\alpha, \\ \frac{d\alpha}{dt} = -k_p(\alpha - \alpha_S)/(1 - \alpha_S). \end{cases} \quad (2.10)$$

Для полученного математического описания была решена прямая задача явными методами Эйлера и Рунге-Кутты с начальными данными $\alpha_S = 0,35$, $k_P = 0,01 \text{ мин}^{-1}$. Результаты вычислений представлены в таблице 1.

t, мин.	Метод Эйлера	Метод Рунге-Кутты	Экспериментальные данные
0	$\alpha = 1; X = 0,535$	$\alpha = 1; X = 0,535$	$\alpha = 1; X = 0,535$
100	$\alpha = 0,4879; X = 0,3591$	$\alpha = 0,4895; X = 0,3599$	$\alpha = 0,47; X = 0,36$
200	$\alpha = 0,3792; X = 0,3037$	$\alpha = 0,3799; X = 0,3041$	$\alpha = 0,38; X = 0,30$
300	$\alpha = 0,3562; X = 0,2906$	$\alpha = 0,3564; X = 0,2908$	$\alpha = 0,35; X = 0,29$

Таблица 1: Расчет активности катализатора и степени превращения циклогексана

Анализ результатов вычислительного эксперимента с опытными данными позволяет сделать вывод, что разработанные математическое описание и алгоритм могут быть использованы для расчета параметров процесса с учетом дезактивации катализатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Островский Н. М., Деманов Ю. К., "Дезактивация катализаторов риформинга коксом", *Химия и технология топлив и масел*, 1991, № 2, 35–38.
2. Островский Н. М., *Кинетика дезактивации катализаторов: Математические модели и их применение*, Наука, М., 2001.
3. Яблонский Г. С., Быков В. И., Горбань А. Н., *Кинетические модели каталитических реакций*, Наука, Новосибирск, 1983.

Accounting of the catalyst activity in constructing the mathematical description of chemical process.

© D. V. Berzina³, S. A. Mustafina⁴

Abstract. In the article the mathematical model of catalytic processes with a view catalyst activity. On the example of the reaction of dehydrogenation cyclohexane constructed mathematical description, and the primal problem is solved.

Key Words: the activity of the catalyst, catalytic reactions.

³ Graduate student of mathematical modeling, Sterlitamak State Pedagogical Academy, Sterlitamak.

⁴ Professor head of mathematical modelling chair, Sterlitamak State Pedagogical Academy, Sterlitamak.