

В СРЕДНЕВОЛЖСКОМ МАТЕМАТИЧЕСКОМ ОБЩЕСТВЕ

УДК 517.9

Построение математической модели процесса дегидрирования метилбутенов в изопрен с учетом дезактивации катализатора

© Д. В. Берзина¹, С. А. Мустафина²

Аннотация. Построена математическая квазистационарная неизотермическая модель процесса дегидрирования метилбутенов в изопрен для адиабатического реактора с неподвижным слоем катализатора, которая учитывает изменение числа молей в газовой фазе и дезактивацию катализатора.

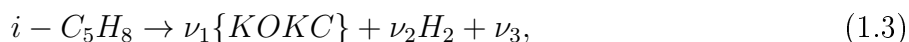
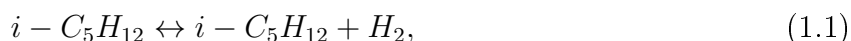
Ключевые слова: синтетический каучук, дегидрирование метилбутенов, кинетическая модель, квазистационарная модель, дезактивация

1. Введение

Процесс дегидрирования углеводородов C_5H_{10} состоит в последовательном превращении изопентана в метилбутены и смеси последних – в изопрен в присутствии оксидных железокалиевых катализаторов. При эксплуатации в течение нескольких тысяч часов в промышленном реакторе железокалиевый катализатор постепенно теряет активность и частично разрушается. В промышленной эксплуатации катализатор периодически активируют путем термообработки в среде водяного пара, однако частые регенерации нежелательны, так как приводят к постепенному изменению фазового состава катализатора в цикле: реакция – регенерация [1]. Поэтому актуальным является совершенствование существующих процессов производства изопренов на основе доступного углеводородного сырья, в частности построение новых математических моделей, позволяющих прогнозировать свойства получаемых продуктов.

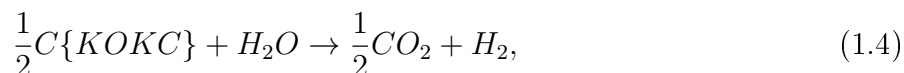
При обработке экспериментальных данных по исследуемому процессу изомеры пентана объединяли в групповой компонент $i - C_5H_{12}$, метилбутены – в компонент $i - C_5H_{10}$, изомеры изопрена – в компонент $i - C_5H_8$, продукты крекинга – в компонент ПК.

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



¹ Старший преподаватель кафедры математического моделирования, Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, г. Стерлитамак.

² Заведующий кафедрой математического моделирования, Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, г. Стерлитамак.



На свежем катализаторе скорость реакции записывается по известным правилам, основанным на теории стационарных реакций, т.е. в стационарном режиме скорость реакции r^0 равна скорости любой из стадий механизма r_j^0 . Тогда для реакций, протекающих по линейным механизмам, скорость реакции, сопровождающаяся дезактивацией, записывается в виде системы уравнений:

$$r = r^0 a(t), \quad (1.5)$$

$$-\frac{da}{dt} = \frac{r^0}{w_j} w_P a + w_R (1 - a), \quad (1.6)$$

где w_j – вес выбранной стадии, a – относительная активность, w_P – вес стадии дезактивации, w_R – вес стадии саморегенерации.

2. Построение математической модели

Приняв для реакций системы (1.1)-(1.4) в качестве лимитирующих стадий поверхностные реакции, получим кинетические уравнения скоростей химических реакций на свежем катализаторе в виде системы:

$$r_1^0 = \frac{k_{+1}C_1 - k_{-1}C_2C_4}{(1 + b_{11}C_1 + b_{12}C_2 + b_{13}C_3)^2}, \quad (2.1)$$

$$r_2^0 = \frac{k_{+2}C_2 - k_{-2}C_3C_4}{(1 + b_{21}C_2 + b_{22}C_3 + b_{23}C_4)^2}, \quad (2.2)$$

$$r_3^0 = \frac{k_3C_3}{1 + b_3C_4}, \quad (2.3)$$

$$r_4^0 = \frac{k_4}{1 + b_4C_4}, \quad (2.4)$$

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; r_j^0 – скорости химических реакций в стационарном режиме (кмоль/м³ ч); k_i – константы скоростей реакций; b_i – коэффициенты адсорбции (м³/кмоль).

Для представленной схемы (1.1)-(1.4) согласно (1.6) уравнение дезактивации будет иметь вид:

$$-\frac{da}{dt} = \frac{k_3C_3}{1 + b_3C_4} a - k_4(1 - a). \quad (2.5)$$

Таким образом, кинетическую модель процесса дегидрирования метилбутонов в изопрен с учетом дезактивации катализатора можно представить системой уравнений:

$$r_1 = \frac{k_{+1}C_1 - k_{-1}C_2C_4}{(1 + b_{11}C_1 + b_{12}C_2 + b_{13}C_3)^2} a, \quad (2.6)$$

$$r_2 = \frac{k_{+2}C_2 - k_{-2}C_3C_4}{(1 + b_{21}C_2 + b_{22}C_3 + b_{23}C_4)^2} a, \quad (2.7)$$

$$r_3 = \frac{k_3 C_3}{1 + b_3 C_4} a, \quad (2.8)$$

$$r_4 = \frac{k_4}{1 + b_4 C_4} a, \quad (2.9)$$

$$-\frac{da}{dt} = \frac{k_3 C_3}{1 + b_3 C_4} a - k_4(1 - a). \quad (2.10)$$

Для изучения закономерностей дегидрирования метилбутеновой фракции в реакционной системе газ-твердый катализатор построим математическую модель, которая будет учитывать увеличение числа молей в газовой фазе и дезактивацию катализатора. Математическое описание неизотермического процесса дегидрирования метилбутенов в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем катализатора представляется системой уравнений материального и теплового балансов.

Материальный баланс дегидрирования углеводородов C_5 в изотермическом реакторе идеального вытеснения описывается системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{dx_i}{d\xi} = \frac{F_i - x_i F_N}{\mathbf{N}}, \quad i = \overline{1, 6}, \quad F_i = \sum \nu_{ij} \omega_j, \quad j = \overline{1, 4}, \quad (2.11)$$

$$\frac{d\mathbf{N}}{d\xi} = F_N = \sum \delta_j \omega_j, \quad j = \overline{1, 4}, \quad \delta_j = \sum \nu_{ij}, \quad i = \overline{1, 6}, \quad (2.12)$$

с граничными условиями при $\xi = 0$: $x_i = x_i^0$, $N = 1$, где $\xi = \frac{V}{V_P}$ – безразмерный объем реактора, V_P – реакционный объем, м^3 , $\mathbf{N} = \frac{N}{N_0}$ – относительное изменение числа молей реакционной среды, $\omega_j = r_j \frac{V_P}{N_0}$.

Тепловой баланс процесса дегидрирования определяется уравнением:

$$\frac{d\Gamma}{d\xi} = \frac{1}{C_P} \sum Q_j \omega_j, \quad (2.13)$$

где C_P – мольная плотность реакционной смеси (Дж/моль К), Q_j – тепловые эффекты реакций (кДж/моль).

Обезразмеривая V и \mathbf{N} , получим следующие уравнения для кинетических скоростей реакций:

$$-\frac{da}{dt} = \frac{k_3 \tau_k z_3}{1 + b_3 C_0 z_4} a - k_4(1 - a), \quad (2.14)$$

$$\omega_1 = \frac{k_{+1} \tau_k z_1 - k_{-1} \tau_k z_2 z_4 C_0}{(1 + b_{11} C_0 z_1 + b_{12} C_0 z_3 + b_{13} C_0 z_4)^2} a, \quad (2.15)$$

$$\omega_2 = \frac{k_{+2} \tau_k z_2 - k_{-2} \tau_k z_3 z_4 C_0}{(1 + b_{21} C_0 z_1 + b_{22} C_0 z_3 + b_{23} C_0 z_4)^2} a, \quad (2.16)$$

$$\omega_3 = \frac{k_3 \tau_k z_3}{1 + b_3 C_0 z_4} a, \quad (2.17)$$

$$\omega_4 = \frac{k_4 \tau_k}{1 + b_4 C_0 z_4} a, \quad (2.18)$$

где

$$z_i = x_i \mathbf{N}, \quad (i = \overline{1, 4}), \quad \tau_k = \frac{V_P \rho_c 10^3}{\rho_0 U_0 (1 + n \frac{18}{\sum x_i^0 M_i})}, \quad (2.19)$$

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.

На основании зависимостей (2.11)-(2.14) для изучения закономерностей процесса дегидрирования метилбутенов в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем катализатора разработана математическая квазистационарная неизотермическая модель, которая учитывает изменение числа молей в газовой фазе и дезактивацию катализатора за счет реакций (1.1)-(1.4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аминова Л.З., Баженов Ю.П., *Промышленность СК*, **1:1** (1998), 3.
2. Ильин В.М., Балаев А.В., Касьянова Л.З., Сайфуллина А.А., “Моделирование процесса дегидрирования бутенов в адиабатическом реакторе в неподвижном слоем железокалиевого катализатора КД-1”, *Катализ в промышленности*, **6:5** (2006), 42–47.
3. Мустафина С.А., Смирнов Д.Ю., Балаев А.В., Спивак С.И., “Моделирование каталитического процесса дегидрирования метилбутенов”, *Системы управления и информационные технологии*, **5:1** (2006), 10–14.
4. Островский Н.М., *Дезактивации катализаторов. Математические модели и их применение*, Наука, М., 2001, 334 с.

The mathematical model of the process of dehydrogenation of methylbutanol in isoprene taking into account deactivation of the catalyst.

© D. V. Berzina³, S. A. Mustafina⁴

Abstract. The mathematical quasistationary not isothermal model of process of dehydrogenation of methylbutenes in an isoprene for the adiabatic reactor with a nekpodvizhny layer of the catalyst which considers change of number of moths in a gas phase and catalyst deactivation is constructed.

Key Words: synthetic rubber, dehydrogenation of methylbutenes, kinetic model, quasistationary model, deactivation.

³ Senior lecturer of mathematical modeling, Sterlitamak Branch of the Bashkir State University, Sterlitamak.

⁴ Head of Mathematical Modelling Chair, Sterlitamak Branch of the Bashkir State University, Sterlitamak.