

УДК 665.644

ПОСТРОЕНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ Н-ПАРАФИНОВ С УЧЕТОМ КОКСОБРАЗОВАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА

Е.Н. Михайлова, А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, Д.И. Мельник

Томский политехнический университет
E-mail: ied@zmail.ru

Разработана нестационарная математическая модель процесса дегидрирования н-парафинов C₉-C₁₄ (Пакол-Дифайн), учитывающая дезактивацию платиносодержащего катализатора в результате образования углеродистых отложений на его поверхности. В основу положены экспериментальные данные с промышленного комплекса по производству линейных алкилбензолов ПО «Киришинефтеоргсинтез». В качестве параметра дезактивации предложено использовать объем переработанного сырья. Показано влияние длительности работы и жесткости процесса на активность и селективность процесса.

Одной из важнейших проблем промышленного катализа остается моделирование динамики процессов в реакторах действующих установок с учетом химического превращения на молекулярном уровне при недоступности прямых измерений промежуточных продуктов в ходе процесса [1].

Используемые в нефтепереработке катализаторы, изготовленные на основе драгоценных металлов, имеют, как правило, высокую цену, и их стоимость в большинстве случаев сопоставима со стоимостью технологического оборудования установок, на которых они применяются. В зависимости от условий ведения процесса (температуры, давления, кратности циркуляции водородсодержащего газа и т.д.) эти катализаторы имеют существенно различающийся срок службы. Практика показывает, что оптимальная эксплуатация катализатора позволяет использовать его с более высокой эффективностью, удлинняя межрегенерационный пробег, увеличивая «жесткость» ведения процесса и т.п.

Разработка современных технологических процессов переработки природного углеводородного сырья и оптимальная эксплуатация действующих производств невозможна без применения моделирующих программ, имеющих высокую точность описания параметров технологических процессов и позволяющих без значительных материальных и временных затрат производить исследования этих процессов. Такие модельные исследования имеют огромное значение не только для проектирования, но и для функционирования существующих производств, так как позволяют учесть влияние внешних факторов (изменение состава сырья, изменение требований к конечным и промежуточным продуктам и т.д.) на показатели действующих производств. В настоящее время инженерам-технологам доступно большое число программных средств моделирования химико-технологических процессов. Эти средства в основном разработаны фирмами США и Канады [1]. Однако при всем многообразии этих программных средств для промышленных каталитических процессов необходим особый подход к моделированию, который позволяет учесть динамику явлений на поверхности контакта реагентов [2, 3].

При построении математической модели процесса Пакол-Дифайн, реализованного на территории ПО «Киришинефтеоргсинтез», приняты следующие допущения:

- за основу для реактора выбрана модель идеального вытеснения;
- тепловой режим в реакторе – адиабатический;
- принят формализованный механизм превращения углеводородов;
- диффузия не оказывает заметного влияния на протекание процесса;
- распределение реакционного потока равномерно по сечению реактора;
- в реакторе обеспечивается идеальный контакт сырья с катализатором.

При математической обработке экспериментальных данных в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем Pt-катализатора и определении кинетических параметров учитывался ряд факторов:

- изменение числа молей реакционной газовой смеси;
- процессы дезактивации катализатора вследствие его закоксовывания.

На основании этих допущений может быть записана математическая модель процесса дегидрирования н-моноолефинов, представленная системой уравнений материального баланса для компонентов согласно выбранному формализованному механизму, дополненная уравнением теплового баланса, в качестве параметра дезактивации выбран объем переработанного сырья:

$$G \frac{\partial C_i}{\partial Z} + G \frac{\partial C_i}{\partial V} = \sum_{j=1}^m w_j,$$

$$G \frac{\partial T}{\partial Z} + G \frac{\partial T}{\partial V} = - \frac{1}{C_p^{cm}} \sum_{j=1}^m Q_j.$$

Начальные и граничные условия:

$$Z = 0 : C_i = C_i^{ex}, T = T_{ex};$$

$$V = 0 : C_i = C_i^{ex}, T = T_{ex},$$

где G – расход сырья; C_i – концентрация i -ого компонента; Z – объем переработанного сырья; V – объем катализатора в реакторах; m – число реакций; w_j – скорость протекания j -ой реакции; T – температура в реакторе; $C_p^{см}$ – удельная теплоемкость газовой смеси; Q_j – тепловой эффект j -ой реакции.

При решении обратной кинетической задачи найдены численные значения кинетических параметров: энергии активации, констант скоростей основных реакций, протекающих в ходе данного процесса, в том числе и для реакций коксообразования.

Основным источником кокса в данном процессе являются диолефины, которые наиболее склонны к полимеризации, а также ароматические углеводороды (табл. 1).

Таблица 1. Содержание побочных продуктов в зависимости от режима эксплуатации катализатора

T, °C	Концентрация диолефинов, мас. %		Кокс, мас. %	
	Расчет	Эксперим.	Расчет	Эксперим.
470...479	0,39	0,38	4,14	5,3
470...485	0,45	0,46	5,76	4,6
482...488	0,45	0,47	7,72	5,74
470...496	0,46	0,58	9,66	9,29
470...491	0,45	0,58	5,57	5,25
470...481	0,46	0,46	3,33	2,9

Для данного типа реакций зависимость изменения активности катализатора от общего содержания кокса на катализаторе имеет вид:

$$a_j = Ae^{-\alpha_j C_k}, \quad (*)$$

где a_j – относительная активность катализатора, равная отношению скоростей реакций, протекающих на закоксованном и на свежем катализаторе; A – энтропийный фактор процесса; α_j – коэффициент отравления, зависящий от соотношения кислотного и основного факторов в данном типе реакций; C_k – концентрация кокса на катализаторе. В табл. 2 представлены данные по содержанию кокса на катализаторе, а также значения относительной активности исходя из массовой доли кокса.

Таблица 2. Основные показатели дезактивации катализатора вследствие его закоксовывания (расчет на модели)

Кокс, мас. %	Относительная активность, a_j	$\Delta T/V^*$, град/т·10 ⁻⁴
4,14	0,75	0,38
5,76	0,67	0,89
7,72	0,58	1,04
9,66	0,50	1,36
4,92	0,71	1,18

*V – количество переработанного сырья, т.

Используя экспериментальные данные по выходу кокса на катализаторе и температурному режиму, были определены параметры α_j , A , входящие в ур. (*). Полученные величины в дальнейшем использовались в расчетах с целью учета дезактивации катализатора.

Результаты расчетов на математической модели представлены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты расчета на модели концентраций целевых продуктов процесса Пакол, мас. %

Компонент	Сырье	Продукты	
	Парафины	Парафины	Олефины
C ₉	0,01	0,009	0,001
C ₁₀	11,93	10,69	1,24
C ₁₁	32,74	30,46	2,28
C ₁₂	32,85	30,43	2,42
C ₁₃	21,77	19,62	2,15
C ₁₄	0,20	0,18	0,02
Диолефины	–	0,5	

Небольшая погрешность расчетов позволяет сделать вывод об адекватности разработанной модели реальному процессу, табл. 4. Кроме того, с ее применением возможно прогнозирование работы катализатора в зависимости от условий его эксплуатации (рисунок).

Таблица 4. Сравнение экспериментальных и рассчитанных на модели концентраций веществ

Продукция блока Пакол	Концентрация, мас. %		Погрешность, %
	Расчет	Эксперим.	
Насыщенных	91,40	89,20	2,4
Ненасыщенных	8,10	7,82	3,45
Водород, об. %	95,00	97,00	2,06
Кокс на катализаторе, мас. %	5,10	5,20	1,92

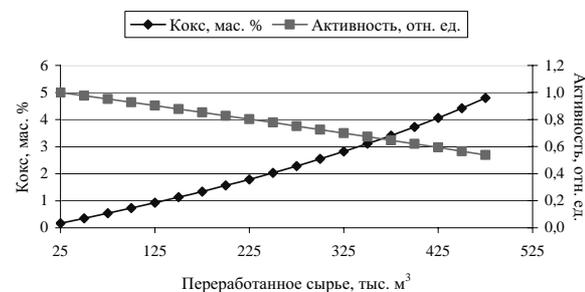


Рисунок. Прогноз работы катализатора в течение одного цикла (расчет на модели): нагрузка по сырью 75 м³/ч, мольное соотношение H₂:углеводороды равно 7:1

Расчеты на модели показали, что при заданной концентрации моноолефинов в катализаторе на уровне 7,11 мас. % длительность рабочего цикла катализатора составит около 260 сут. при конечной температуре входа в реактор дегидрирования 495 °C.

Таким образом, анализ результатов расчета показал, что разработанная нестационарная математическая модель адекватно описывает процесс дегидрирования n -парафинов до моноолефинов C₉-C₁₄ адiabатическом реакторе с неподвижным слоем Pt-катализатора. Модель учитывает изменение числа молей реакционной газовой смеси, а также процессы дезактивации катализатора. На ее основе прове-

ден вычислительный эксперимент и найдены значения концентрации олефиновых углеводородов, а также выхода кокса и водорода. Также проведен анализ сходимости экспериментальных и расчи-

танных на модели значений. Расхождения при этом не превышают 4 %. Таким образом, модель может служить основой для построения компьютерной моделирующей системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баталин О.Ю., Брусиловский А.И., Захаров М.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. – М.: Недра, 1992. – 272 с.
2. Peng D., Robinson D. A New Two-Constant Equation of State // Ind. Eng. Chem. – 1976. – V. 15. – № 1. – P. 59–64.
3. Soave G. Improvement of the Van Der Waals Equation of State // Chem. Eng. Sci. – 1984. – V. 39. – № 2. – P. 357–369.

УДК 541.138

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ АДСОРБЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

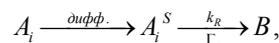
Ю.А. Карбаинов, Е.С. Пучковская, С.Н. Карбаинова, Г.Б. Слепченко

Томский политехнический университет
E-mail: microlab@tpu.ru

Для исследования процесса адсорбции поверхностно-активных органических веществ на твердых и жидких электродах предложен вольтамперометрический способ. Решена краевая задача для случая, когда адсорбированное соединение является электрохимически активным. Рассмотрены способы оценки различных параметров процесса адсорбции.

Реакции разряда-ионизации органических соединений, независимо от природы индикаторного электрода, довольно часто сопровождается поверхностными химическими стадиями, связанными с адсорбцией этих соединений. При этом или образовавшееся адсорбированное соединение является электрохимически активным, или электрохимическая реакция протекает на свободной, не занятой поверхностно-активных органических веществ (ПАОВ), части поверхности электрода. К сожалению, эффективных методов исследования адсорбционных процессов с участием ПАОВ на жидких и твердых электродах известно не так уж много [1, 2]. И каждый из них обладает своими достоинствами и недостатками. Поэтому разработка новых методов исследования процессов адсорбции ПАОВ как на твердых, так и на жидких электродах продолжается. В [3] рассмотрена возможность использования для этих целей переменноточковой вольтамперометрии с синусоидальной формой поляризующего напряжения с амплитудой около 10 мВ. С целью вычисления заряда поверхности электрода, потенциала нулевого заряда и поверхностного натяжения на границе металл-раствор используется метод обратного интегрирования емкостных токов. Метод достаточно экспрессный, надежный и информативный. К сожалению, наиболее воспроизводимые результаты здесь получены на ртутно-пленочных электродах. Целью данной работы является разработка нового вольтамперометрического способа исследования процесса адсорбции ПАОВ.

Рассмотрим следующую схему электродного процесса:



где k_R – константа скорости электрохимической реакции, см³/моль·с; Γ_τ – равновесная концентрация адсорбируемого вещества, моль/см².

$$\frac{\partial C_{A,i}(x,t)}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_{A,i}(x,t)}{\partial x^2}, \quad 0 \leq x \leq \infty. \quad (1)$$

При $t=0$, $C_{A,i}(x,0)=C_{A,i}^0$; $t>0$, $x \rightarrow \infty$, $C_{A,i}(\infty,t) \rightarrow C_{A,i}^0$.

$$D_A \frac{\partial C_{A,i}(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = k^* C_{A,i}^S \Gamma_\tau, \quad (2)$$

где x – расстояние от центра плоского электрода до его поверхности, см; $C_{A,i}^0$ – заданная концентрация адсорбируемого вещества, моль/см³; $C_{A,i}^S$ – концентрация соединения к моменту времени t , моль/см³; t – время электролиза, с; D_A – коэффициент диффузии, см²/с; k^* – коэффициент пропорциональности между потоком диффузии и равновесной концентрацией адсорбированного вещества.

Краевое условие (1) означает, что величина диффузионного потока при заданном значении потенциала и заданной концентрации адсорбируемого вещества, $C_{A,i}^S$, есть величина постоянная, но зависящая от равновесной концентрации адсорбируемого вещества. Это же краевое условие, кроме того, означает, что адсорбированное на поверхности электрода вещество является более электрохимически активным, чем A_i .

Учитывая (2), выражение для предельного тока на электроде можно записать в виде: