- Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Васильева Е.В., Гайдукова О.С., Извекова Н.В., Зайцева А.П., Шипилова Н.С. Моделирование процесса олигомеризации фракции С₉ пиролиза бензина // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 316. – № 3. – С. 90–96.
- Ляпков А.А., Ионова Е.И., Сутягин В.М., Никонова М.А. Кинетические закономерности катионной полимеризации 9-винилкарбазола под действием тетрахлорида титана // Известия Томского политехнического университета. 2008. Т. 313. № 3. С. 59–64.
- Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Шипилова Н.С. Закономерности катионной полимеризации стирола под действием тетрахлорида титана // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 100–105.
- Ляпков А.А., Ионова Е.И., Бондалетов В.Г., Романова А.А. Полимеризация дициклопентадиена под действием тетрахлорида титана // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 106–111.
- Кузнецов Н.Н., Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Мананкова А.А. Полимеризация дициклопентадиена под действием каталитических систем на основе TiCl₄ // Химическая промышленность. – 2009. – Т. 86. – № 7. – С. 367–378.

- Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Фитерер Е.П. Полимеризация дициклопентадиена под действием комплексного катализатора // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 163–167.
- Peng Y.X., Liu J.L., Cun L.F. Microstructure of Polymers Obtained by Cationic Polymerization of endo-Dicyclopentadiene // J. Polym. Sci. – 1996. – V. 34. – № 17. – P. 3527–3530.
- Мананкова А.А., Бондалетов В.Г., Ляпков А.А., Белоусова А.С. Исследование стадии дезактивации тетрахлорида титана в процессе получения нефтеполимерных смол // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4. – С. 271–274.
- Бондалетов В.Г., Толмачева В.Я., Фитерер Е.П., Троян А.А., Мананкова А.А., Петренко Т.В. Исследование дезактивации металлокомплексных катализаторов эпоксидными смолами в синтезе нефтеполимерных смол // Известия Томского политехнического университета. 2009. Т. 314. № 3. С. 98–100.
- Способ получения нефтеполимерных смол: пат. 2375380 Рос. Федерация; заявл. 04.06.08; опубл. 10.12.09, Бюл. № 34. – 4 с.
- Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А. Вычислительные методы в химической кинетике. – М.: Наука, 1984. – 280 с.

Поступила 26.09.2012 г.

УДК 541.64:66.095.261.4

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКТОРНОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ФРАКЦИИ С, ПИРОЛИЗА БЕНЗИНА

В.Г. Бондалетов, А.А. Ляпков

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

Рассмотрена математическая модель реакторной системы для проведения реакции олигомеризации основных непредельных компонентов фракций 130...200 °С жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина в толуоле под влиянием каталитической системы Al(C₂H₅)₂Cl:TiCl₄. Из сравнения моделей изотермического и адиабатического реакторов следует, что максимальная степень превращения быстрее достигается в адиабатическом реакторе при сравнимых параметрах, однако при этом максимальная температура в адиабатическом реакторе выше 80 °C для всех исследованных диаметров и расходов мономерной смеси. Показано, что при одинаковых значениях расхода мономера и длины реактора более высокая степень превращения достигается в аппаратах с большим диаметром.

Ключевые слова:

Каталитическая олигомеризация, жидкие продукты пиролиза, нефтеполимерные смолы, фракция С₉, тетрахлорид титана, диэтилалюминийхлорид, адиабатическая установка, термометрический метод, константы скорости, тепловые эффекты, математическое моделирование, адиабатический реактор, изотермический реактор.

Key words:

Catalytic olygomerization, liquid products of pyrolysis, petropolymeric resins, fraction C_{s} , titanium tetrachloride, diethylaluminum chloride, adiabatic reactor, thermometric method, rate constants, thermal effects, simulation, adiabatic reactor, isothermal reactor.

Введение

Доступным и дешевым источником сырья для нефтеполимерных смол является сырье, содержащее не менее 30 % непредельных реакционноспособных углеводородов. Основным способом производства нефтеполимерных смол является полимеризация жидких продуктов пиролиза по радикальному или ионному механизму в периодических реакторах смешения [1, 2].

Альтернативной технологией получения нефтеполимерных смол является их полимеризация в турбулентном реакторе вытеснения. Непрерывный реактор вытеснения рассматривают как модель идеального вытеснения. Условие идеальности такого аппарата состоит в том, что каждый элемент реакционной массы в данном поперечном сечении движется вдоль оси потока с одинаковой линейной скоростью (поршневой режим). Это предполагает отсутствие торможения потока стенками или насадкой, а также отсутствие диффузионных явлений и продольного перемешивания. При стационарном режиме работы, т. е. при постоянстве скорости подачи и состава исходной смеси, а также условий теплообмена, каждый элемент потока пребывает в таком реакторе в течение одинакового времени, а концентрации и температура в каждом поперечном сечении остаются постоянными. В реакторе идеального вытеснения концентрации веществ изменяются не во времени, а по длине аппарата. Режим течения, близкий к идеальному вытеснению, имеет место в длинных трубах постоянного поперечного сечения при значениях критерия Рейнольдса, характерных для развитой турбулентности [3]. При этом отношение длины трубы к ее эквивалентному диаметру должно быть больше 20.

Характерным представителем такого типа реакторов является трубчатый реактор (рис. 1).

Полное математическое описание процесса представляется покомпонентным материальным балансом и тепловым балансом элементарной ячейки $dV_{\rm P}$ для малого промежутка времени $d\tau$, т. к. параметры потока меняются по длине аппарата и во времени.

Материальный баланс можно представить в виде дифференциальных уравнений, относящихся к единице объема. Уравнение материального баланса, составленное для исходного вещества, содержит следующие составляющие [4-6]:

$$dm = Fd\tau - (F + dF)d\tau + dV_{\rm p}rd\tau,$$

где $Fd\tau$ – приход вещества с потоком, $Fdt=VCd\tau=USCd\tau$; (F+dF) $d\tau$ – расход вещества с потоком; $(F+dF)d\tau = (VC+dVC)d\tau$; $dV_{\rm P}rd\tau - измене$ ние вещества в химической реакции; *dm* – накопление вещества, $dm = dCdV_{\rm P}$.

Тогда можно записать:

$$dCdV_{\rm P} = Fd\tau - (F + dF)d\tau + dV_{\rm P}rd\tau, \qquad (1)$$

где r - скорость изменения концентрации вещества в результате химического превращения, моль/($\pi \cdot c$); *F*=*VC*=*USC* – мольный поток вещества, моль/с; – объемная скорость потока, м³/с; С – концентрация вещества, моль/л; U – линейная скорость потока, м/с; S – площадь поперечного сечения реактора, м².

После деления всех членов (1) на $dV_{\rm P}d\tau$ конечный вид уравнения материального баланса реактора идеального вытеснения для вещества в размер-

ности (моль/(л·с)) будет иметь вид: $\frac{dC}{d\tau} = \frac{dF}{dV_{\rm p}} + r.$

Решением этого уравнения является функция $C=f(V_{\rm P},\tau)$

В случае стационарного режима работы $\frac{dC}{d\tau} = 0$ и уравнение материального баланса упро-

щается до $\frac{dF}{dV_{\rm p}} = r$. Решением его будет функция

При $V_{\rm P}$ =const (мономолекулярная реакция) и $T_{\text{nv}} = T = T_{\text{BMX}}$

$$\begin{cases} \frac{dF}{dV_{\rm p}} = \frac{d(USC)}{d(Sz)} = U \frac{dC}{dz} \\ \frac{dC}{d\tau} = -U \frac{dC}{dz} + r \end{cases}$$

Решение этой системы уравнений – функция $C=f(z, \tau).$

В случае стационарного режима $\frac{dC}{dz} = 0$ и

 $d\tau = \frac{dl}{U} = \frac{dV_{\rm P}}{V}$ (при постоянных U и V по длине ре-

актора)
$$\frac{dC}{dz} = \frac{r}{U}$$
 и $C = f(z)$ или $\frac{dC}{d\tau} = r$ и $C = f(\tau)$.

Результаты и их обсуждение

В качестве модели был принят идеальный реактор вытеснения, не отягощенный продольным и обратным перемешиванием, работающий в адиабатическом тепловом режиме. Для такой модели наиболее просто составить математическое описание, которое в общем случае должно включать в себя уравнения материального и теплового балансов, а также граничные условия, налагаемые на модель из практических соображений.

Из ранее проведенных исследований [7-9] известно, что проведение полимеризации дициклопентадиена и сырья, содержащего этот мономер, при температурах свыше 80 °С приводит к получению частично сшитых полимеров, что ухудшает растворимость продукта в ароматических и хлорированных растворителях. Кроме того, при повышенных температурах образуется большое количество коротких полимерных цепей, что приводит к общему снижению молекулярной массы образующихся продуктов, а также к расширению молекулярно-массового распределения. Поэтому одним из ограничений, принятых при моделировании ре-



Рис. 1. Материальный баланс трубчатого реактора: z – координата длины; L – длина реактора



Рис. 2. Результаты моделирования достигаемой температуры при полимеризации фракции С₉ под действием каталитической системы Al (C_2H_5)₂Cl: TiCl₄ (1:1 моль, 2,0 мас. % TiCl₄) для адиабатического реактора диаметром D: a) 0,2; б) 0,15; в) 0,1; г) 0,05; д) 0,025 м



Рис. 3. Результаты моделирования достигаемой степени превращения мономера при полимеризации фракции С₉ под действием каталитической системы Al(C₂H₅)₂Cl:TiCl₄ (1:1 моль, 2,0 мас. % TiCl₄) в реакторе диаметром: а) 0,2; б) 0,15; в) 0,1 м

акционного устройства, является наибольшая достигаемая температура в реакторе, равная 80 °С.

Из проведенных ранее исследований [10] было найдено, что в рабочей области реакция получения нефтеполимерных смол имеет 1-й порядок по мономеру и характеризуется следующими термодинамическими параметрами: энергия активации $E_{\rm A}$ =-18800 Дж/моль; предэкспоненциальный множитель k_{0p} =26330 л/(моль·с); тепловой эффект олигомеризации $\Delta H_{\rm P}$ =4600 Дж/моль; тепловой эффект сольватации каталитической системы $\Delta H_{\rm C}$ =273000 Дж/моль [7]. В этом случае математическое описание реактора будет состоять из уравнения материального баланса по мономеру

Таблица 1. Температура, степень превращения и время пребывания, достигаемые в реакторе диаметром 0,05 (I) и 0,025 (II) м и длиной 10 м при различном расходе мономера

<i>V</i> , м³/ч		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t, °C	I	115,68	114,69	113,77	112,82	111,82	110,77	109,68	108,53	107,34	106,11
		115,82	115,01	114,28	113,55	112,79	112,00	111,18	110,33	109,44	108,52
x	I	0,991	0,982	0,971	0,960	0,949	0,936	0,923	0,910	0,896	0,881
		0,993	0,986	0,978	0,969	0,960	0,951	0,941	0,931	0,921	0,910
τ, с	I	70,693	35,34	23,56	17,67	14,14	11,78	10,10	8,84	7,85	7,07
		88,36	44,18	29,45	22,09	17,67	14,73	12,62	11,04	9,82	8,84

$$U\frac{dC_{\rm M}}{d\tau} = -k_0 e^{-\frac{E_{\rm A}}{R \cdot T}} C_{\rm M}$$

и уравнения теплового баланса

$$U \cdot \frac{dT}{d\tau} = \frac{\Delta H_{\rm P}}{\overline{c}_{\rm P}} \cdot k_{\rm 0_{\rm P}} \cdot e^{-\frac{E_{\rm AP}}{R \cdot T}} \cdot C_{\rm M} + \frac{\Delta H_{\rm C}}{\overline{c}_{\rm P}} \cdot k_{\rm 0_{\rm C}} \cdot e^{-\frac{E_{\rm AC}}{R \cdot T}} \cdot C_{\rm K}.$$

Поскольку при составлении математического описания реактора идеального вытеснения применяют систему координат, движущуюся с потоком (*U*=const), то можно записать

$$\frac{dC_{\rm M}}{d\tau} = -k_{0_{\rm p}} \cdot e^{-\frac{E_{\rm Ap}}{R \cdot T}} \cdot C_{\rm M} \left\{ \frac{dT}{d\tau} = \frac{\Delta H_{\rm p}}{\overline{c_{\rm p}}} \cdot k_{0_{\rm p}} \cdot e^{-\frac{E_{\rm Ap}}{R \cdot T}} \cdot C_{\rm M} + \frac{\Delta H_{\rm C}}{\overline{c_{\rm p}}} \cdot k_{0_{\rm C}} \cdot e^{-\frac{E_{\rm Ac}}{R \cdot T}} \cdot C_{\rm K} \right\}.$$

Данную систему обыкновенных дифференциальных уравнений решали для различных начальных условий (расход мономера и диаметр реактора). Для пяти значений диаметра реактора Dи десяти значений V результаты моделирования представлены на рис. 2.

Из рис. 2 следует, что предельная температура при любом диаметре реактора и максимальной длине выше 80 °С (оптимальной для проведения этой реакции [11, 12]), определяется концентрацией мономеров во фракции С₉ и находится в интервале 110...117 °С в зависимости от достигаемой степени превращения мономеров (x).

Для реактора диаметром 0,05 м и 0,025 м в табл. 1 приведены температура, время пребывания и степень превращения, достигаемые при различных значениях расхода мономера.



Рис. 4. Результаты моделирования полимеризации фракции C_9 в адиабатическом реакторе под действием каталитической системы $Al(C_2H_5)_2Cl:TiCl_4$ (1:1 моль, 2,0 мас. % TiCl₄) при расходе мономера 10 м³/ч и диаметре реактора: 1) 0,2; 2) 0,15; 3) 0,1; 4) 0,05; 5) 0,025 м

В реакторах диаметром 0,2, 0,15 и 0,1 м максимальная степень превращения будет достигаться при меньшей их длине (рис. 3).

При одинаковых значениях расхода мономера и длины реактора максимальная степень превращения достигается в аппарате диаметром 0,2, 0,15 и 0,1 м (рис. 4).

Из сравнения изотермического (80 °C) и адиабатического реакторов (рис. 5) следует, что максимальная степень превращения быстрее достигается в адиабатическом реакторе при сравнимых параметрах, однако при этом максимальная температура в адиабатическом реакторе выше 80 °C для всех диаметров.





Для прерывания реакции полимеризации применяли оксид пропилена, при раскрытии эпоксидного цикла которого протекают реакции дезактивации катализаторов на основе TiCl₄ с образованием неактивных алкоксидов титана [13]. На рис. 6 приведены кривые дезактивации каталитической системы Al(C₂H₅)₂Cl:TiCl₄ в адиабатическом реакторе вытеснения. При этом значение константы скорости дезактивации при 110 °С равняется $6 \cdot 10^3$ л/(моль·с), а значение теплового эффекта – 364,7 кДж/моль.

Влияние величины шага дифференцирования на точность получаемых результатов приведено в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что приемлемая точность по степени превращения достигается при величине шага 0,1 м, а по температуре — только при величине шага 0,001 м и меньше, что связано с использованием в тепловом балансе дифференциальных выражений.



Рис. 6. Результаты моделирования дезактивации оксидом пропилена каталитической системы АІ (C₂H₅)₂Cl:TiCl₄ (1:1 моль, 2,0 мас. %) при расходе мономера 10 м³/ч и диаметре реактора: 1) 0,05; 2) 0,025 м

Таблица 2. Влияние величины шага дифференцирования на точность получаемых результатов (диаметр реактора 0,1 м, длина реактора 25 м, расход мономера 10 м³/ч)

Δl	1,0000	0,1000	0,0100	0,0010	0,0001
t, °C	123,85	114,74	114,12	114,05	114,05
X	0,986	0,977	0,977	0,977	0,977

Приемлемые параметры реактора для обеспечения производительности не менее 60 тыс. т/г по жидким продуктам пиролиза, исходя из 335 рабочих дней в году при непрерывном производственном цикле, приведены в табл. 3.

Таблица 3. Параметры реактора

Диа- метр, м	Длина 1*, м	Длина 2*, м	Расход, м³/ч	Степень превра- щения	Достигае- мая темпе- ратура, °С	Значе- ние Re
0,20	0,441	0,474	10,0	0,832	101,93	41783
0,20	0,31	0,81	9,0	0,924	109,72	37605
0,15	0,79	0,84	10,0	0,832	101,88	55711
0,15	0,71	1,44	9,0	0,924	109,72	50140
0,10	1,80	1,90	10,0	0,833	101,97	83567
0,10	1,70	3,10	9,0	0,920	109,36	75210
0,05	7,0	7,6	10,0	0,832	101,91	167133
0,05	6,4	13	9,0	0,924	109,75	150420
0,025	28	30	10,0	0,830	101,73	334266
0,025	25	52	9,0	0,924	109,75	300840

^{*}Длина 1 – место ввода TiCl₄ (через 5 с после впрыска мономера и Al (C₂H₅)₂Cl); Длина 2 – длина реакционной части.

Параметры дезактивационной части реактора для достижения 95 %-ной дезактивации компонентов каталитической системы приведены в табл. 4.

Таблица 4. Параметры дезактивационной части реактора

Диа- метр, м	Длина 3*, м	Общая длина ре- актора, м	Рас- ход, м³/ч	Степень превра- щения	Достигае- мая темпе- ратура, °С	Значе- ние Re
0,20	1,05	1,965	10,0	0,949	146,93	41783
0,20	1,05	2,17	9,0	0,954	147,57	37605
0,15	1,75	3,38	10,0	0,949	146,93	55711
0,15	1,75	3,90	9,0	0,954	147,57	50140
0,10	3,50	4,20	10,0	0,949	146,93	83567
0,10	3,50	8,30	9,0	0,954	147,57	75210
0,05	17,5	32,1	10,0	0,949	146,93	167133
0,05	17,5	36,9	9,0	0,954	147,57	150420
0,025	70	128	10,0	0,949	146,93	334266
0,025	70	147	9,0	0,954	147,57	300840

^{*}Длина 3 – длина дезактивационной части реактора (для достижения 95%-й дезактивации компонентов каталитической системы).



Рис. 7. Результаты моделирования полимеризации фракции С₃ жидких продуктов пиролиза в адиабатическом реакторе под действием каталитической системы AI (C₂H₅)₂CI:TiCl₄ (1:1 моль, 2,0 мас. %) при расходе мономера 9 м³/ч и диаметре реактора 0,05 м: а) достигаемая температура: – по общей скорости процесса; – по скоростям индивидуальных реакций; б) мольные доли компонентов реакционной массы: 1) стирол; 2) ДЦПД; 3) винилтолуол; 4) инден; 5) α-метилстирол; 6) НПС

Из сравнения расчетных данных следует, что для обеспечения надежного турбулентного режима движения реакционной массы ($Re>10^{\circ}$) без применения специальных турбулизирующих элементов, оптимальным выбором будут реакторы диаметром 25 и 50 мм.

Из рис. 7, а видно, что при моделировании реактора по общей скорости процесса (с учетом протекающих процессов пересольватации каталитической системы) предельная температура в адиабатическом реакторе достигается быстрее (кривая –), чем при моделировании по скоростям индивидуальных реакций гомо-, со- и терполимеризации непредельных компонентов фракции С₉ (кривая --). В последнем случае для моделирования использовались константы скорости гомо-, со- и терполимеризации непредельных компонентов фракции C_9 , полученные в работе [7]. На рис. 7, *б* приведено изменение содержания непредельных компонентов фракции С₉ и образующейся НПС по длине адиабатического реактора диаметром 0,05 м при расходе мономера 9 м³/ч (концентрация каталитической системы Al (C_2H_5)₂Cl:TiCl₄ – 2,0 мас. %).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
- Vervacke D. An introduction to PDCPD. Waarschoot: Product Rescue, 2008. – 129 p.
- Ляпков А.А., Иванов Г.Н., Бочкарев В.В. Расчеты реакционной аппаратуры химических производств: учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ. 2002. – 122 с.
- Холоднов В.А., Решетиловский В.П., Лебедева М.Ю., Боровинская Е.С. Системный анализ и принятие решений. Компьютерное моделирование и оптимизация объектов химической технологии в Mathcad и Excel. – СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2007. – 425 с.
- Царева З.М., Товажнянский Л.Л., Орлова Е.И. Основы теории химических реакторов. – Харьков: Изд-во ХГПУ, 1997. – 624 с.
- Анисимов А.В., Тимофеев В.С. Расчет и оптимизация химических реакторов. – М.: Изд-во МИТХТ, 1992. – 39 с.
- Ионова Е.И. Олигомеризация непредельных компонентов жидких продуктов пиролиза под действием каталитической системы Et₂AlCl-TiCl₄: дис. канд. хим. наук. – Томск, 2012. – 126 с.
- Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Васильева Е.В., Гайдукова О.С., Извекова Н.В., Зайцева А.П., Шипилова Н.С. Моделирование процесса олигомеризации фракции С₉ пиролиза бензина // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 316. – № 3. – С. 90–96.

Выводы

Предложена математическая модель адиабатического и изотермического реакторов вытеснения для проведения реакции олигомеризации основных непредельных компонентов фракций 130...200 °С жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина в толуоле под влиянием каталитической системы Al (C₂H₃)₂Cl:TiCl₄ (1:1 моль, 2,0 мас. %).

Из сравнения изотермического и адиабатического реакторов следует, что максимальная степень превращения быстрее достигается в адиабатическом реакторе при сравнимых параметрах, однако при этом максимальная температура в адиабатическом реакторе выше 80 ?С для всех исследованных диаметров реактора и расхода мономера.

Показано, что при одинаковых значениях расхода мономера и длины реактора максимальная степень превращения достигается в аппаратах диаметром 0,2, 0,15 и 0,1 м, а оптимальными диаметрами для обеспечения надежного турбулентного режима движения реакционной массы будут 0,05 и 0,025 м.

- Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г. Процессы окисления и структурирования олигомеров на основе дициклопентадиена // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 318. – № 3. – С. 101–105.
- Бондалетов В.Г., Ляпков А.А., Ионова Е.И. Математическое моделирование процесса олигомеризации фракции С₉ пиролиза бензина // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 137–141.
- Бондалетов В.Г., Фитерер Е.П., Новиков С.С., Приходько С.И. Исследование взаимодействия некоторых фракций пироконденсата с каталитической системой TiCl₄ – Al(C₂H₅)₂Cl // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2004. – Т. 47. – № 10. – С. 101–105.
- Бондалетов В.Г. Фитерер Е.П., Бондалетова Л.И., Новиков С.С. Каталитические способы получения нефтеполимерных смол // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 3. – С. 106–112.
- Кузнецов Н.Н., Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Мананкова А.А. Полимеризация дициклопентадиена под действием каталитических систем на основе TiCl₄ // Химическая промышленность. – 2009. – Т. 86. – № 7. – С. 367–378.

Поступила 26.09.2012 г.