

Информационные технологии, моделирование и управление

УДК 66.011

Профессор В.К. Битюков, магистрант И.А. Жатова,
доцент М.В. Алексеев, аспирант А.П. Попов
(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра информационных и управляющих систем.
тел. (473) 255-38-75
E-mail: mwa1976@mail.ru

Professor V.K. Bitjukov, master I.A. Zhatova,
associate Professor M.V. Alekseev, graduate A.P. Popov
(Voronezh state university of engineering technologies)
Department of information and control systems. phone (473) 255-37-51
E-mail: mwa1976@mail.ru

Разработка математической модели кинетики процесса дегидрирования этилбензола в двухступенчатом адиабатическом реакторе непрерывного действия

The mathematical model development of the ethylbenzene dehydrogenation process kinetics in a two-stage adiabatic continuous reactor

Реферат. Статья посвящена математическому моделированию кинетики процесса дегидрирования этилбензола в двухступенчатом адиабатическом реакторе с каталитическим слоем, функционирующим по непрерывной технологии. Проведен анализ химических реакций, протекающих параллельно основной реакции образования стирола, исходя из чего сделан ряд предположений, на базе которых составлена кинетическая схема, описывающая механизм протекания химических превращений во время процесса дегидрирования. Разработана математическая модель процесса дегидрирования, описывающая динамику химических реакций, протекающих в каждой из двух ступеней реакторного блока при постоянной температуре. Выполнена оценка констант скоростей прямых и обратных реакций образования и истощения каждого компонента прореагировавшей смеси. Получена динамика изменения концентрации исходного вещества (этилбензольной шихты), динамика образования стирола, а также всех побочных продуктов дегидрирования (бензола, толуола, этилена, углерода, водорода и др.). Рассчитанные изменения компонентного состава реакционной смеси за время её прохождения через первую и вторую ступени реактора показали, что предложенное математическое описание адекватно воспроизводит кинетику исследуемого процесса. Это доказывает преимущество созданной модели, а также верность найденных значений констант скоростей реакций, что предоставляет возможность использования модели для расчета кинетики дегидрирования этилбензола при неизотермическом режиме его проведения с целью определения оптимальной траектории изменения температурного режима работы реактора. В дальнейшем это позволит снизить энерго- и ресурсозатраты, увеличить количество произведенного стирола и повысить экономические показатели процесса.

Summary. The article is devoted to the mathematical modeling of the kinetics of ethyl benzene dehydrogenation in a two-stage adiabatic reactor with a catalytic bed functioning on continuous technology. The analysis of chemical reactions taking place parallel to the main reaction of styrene formation has been carried out on the basis of which a number of assumptions were made proceeding from which a kinetic scheme describing the mechanism of the chemical reactions during the dehydrogenation process was developed. A mathematical model of the dehydrogenation process, describing the dynamics of chemical reactions taking place in each of the two stages of the reactor block at a constant temperature is developed. The estimation of the rate constants of direct and reverse reactions of each component, formation and exhaustion of the reacted mixture was made. The dynamics of the starting material concentration variations (ethyl benzene batch) was obtained as well as styrene formation dynamics and all by-products of dehydrogenation (benzene, toluene, ethylene, carbon, hydrogen, etc.). The calculated variations of the component composition of the reaction mixture during its passage through the first and second stages of the reactor showed that the proposed mathematical description adequately reproduces the kinetics of the process under investigation. This demonstrates the advantage of the developed model, as well as loyalty to the values found for the rate constants of reactions, which enable the use of models for calculating the kinetics of ethyl benzene dehydrogenation under non-isothermal mode in order to determine the optimal temperature trajectory of the reactor operation. In the future, it will reduce energy and resource consumption, increase the volume of produced styrene and improve the economic indexes of the process.

Ключевые слова: дегидрирование этилбензола, адиабатический реактор, химическая кинетика, математическая модель, константа скорости реакции.

Keywords: dehydrogenation of ethylbenzene, adiabatic reactor, chemical kinetics, a mathematical model, reaction rate constant.

© Битюков В.К., Жатова И.А.,
Алексеев М.В., Попов А.П., 2015

Стирол является одним из важнейших продуктов нефтехимии и сырьем для производства полимерных материалов.

В настоящее время основным промышленным способом производства стирола в России является каталитическое дегидрирование этилбензола.

Основной стадией рассматриваемого процесса является отделение молекулы водорода от поступающей в реактор этилбензольной шихты, так как именно на этой стадии образуется конечный продукт – стирол. Поэтому на сегодняшний день актуальна задача интенсификации этой производственной стадии, которая может быть осуществлена следующими способами:

1. Модернизация используемых каталитических систем и разработка принципиально новых ускорителей данной реакции.

2. Усовершенствование АСУ процесса.

3. Оптимизация режима работы процесса с использованием методов математического моделирования (уменьшение расхода сырья, греющего пара, топливного газа, продление срока службы работы каталитической системы и др.).

Проведение подобных исследований и усовершенствований в промышленных и лабораторных условиях требует длительного времени, сложной химической, технической и программной работы, а также существенных капитальных затрат.

В условиях ограниченности сырьевых, финансовых, временных и производственных ресурсов 3-й путь является наиболее перспективным в случае его реализации с помощью методов математического моделирования и методов оптимизации. Так как это не требует затрат на техническую реализацию и позволяет сделать данный процесс менее ресурсо- и энергоёмким, а также увеличить процентное содержание производимого стирола в реакционной смеси на выходе из реактора.

На предприятии ОАО «Нижекамскнефтехим» реакцию дегидрирования этилбензола проводят в адиабатическом двухступенчатом реакторе непрерывного действия (с каталитической зоной по длине каждой ступени) при температуре 560 °С на начальном этапе эксплуатации каталитической системы с повышением этого значения до 630 °С к окончанию её срока службы. В основном, дегидрирование осуществляется на железоокисных катализаторах, временной цикл работы которых составляет 2 года, после чего они подлежат замене [1].

Со временем (в процессе эксплуатации реактора) происходит снижение активности его каталитического слоя, что влечет за собой снижение конверсии этилбензола и одновременное падение процентного содержания стирола в реакционной смеси на выходе из ступеней реактора и соответственное увеличение содержания побочных продуктов. Главной причиной падения активности катализатора является образование на его поверхности кокса.

Недостаток активности компенсируется увеличением температуры в реакторе, производимой на основе опыта операторов и без предварительного использования математического описания, позволяющего получить расчетные значения приращений по температуре ΔT и величины временных интервалов Δt , через которые их необходимо производить. Данный фактор приводит к увеличению энерго- и ресурсозатратности данного производства, уменьшению количества произведенного стирола, снижению экономических показателей.

Исходя из всего изложенного, главная цель научного исследования - это разработка математического описания стадии дегидрирования, отражающего динамику изменения концентраций всех продуктов реакций в каждой ступени реактора для определения оптимальных путей управления этим процессом.

Решение поставленной задачи непосредственно связано с исследованием химической кинетики процесса дегидрирования, в том числе, и методом математического моделирования.

При моделировании использовалось математическое описание процесса, приведенное в работе [2]. В ходе выполнения научных исследований выявлено, что модель с приемлемой точностью описывает динамику изменения концентрации основных компонентов реакции на выходе из реакторного блока: этилбензола и стирола [3]. Но одновременно установлено несколько существенных недостатков данных математических описаний:

- завышение концентраций стирола и этилбензола на выходе из первой ступени реактора;
- высокая погрешность расчета концентраций побочных продуктов;
- не выполнение условий материального баланса процесса в обеих ступенях реактора;
- модель описывает процесс дегидрирования, который отличен от приведенного в технологическом регламенте ОАО «Нижекамскнефтехим» [1]. Различия заключаются в представлениях о компонентном составе смеси на выходе из реактора.

Также необходимо отметить, что исходная модель [2] построена с учетом принятых допущений:

- при взаимодействии стирола и водорода происходит образование толуола, бензола, этилена и углерода;
- значения констант скоростей выхода продуктов мономолекулярных реакций равны;
- равенство констант скоростей прямых и обратных реакций.

Эти допущения снижают точность модели и сводят на нет возможность ее дальнейшего использования для исследования процесса.

В связи с этим, возникла необходимость усовершенствования модели и ее адаптации под условия рассматриваемого процесса.

Разработка математического описания процесса дегидрирования этилбензола осуществлялась путем использования кинетического подхода. Предварительно установлено, что реакция дегидрирования этилбензола на железоокисных катализаторах сопровождается побочными реакциями, выражающимися во взаимодействии продуктов реакций разложения этилбензола, которые могут приводить к образованию бензола, толуола, а также метана и углерода [4].

Исходя из вышеизложенного, получена кинетическая схема процесса, описывающая механизм реакции образования стирола и реакций выделения побочных продуктов дегидрирования, при создании которой приняты следующие допущения:

1) в результате взаимодействия образовавшихся молекул стирола с молекулами водорода происходит выделение толуола и углерода (бензол и этилен не образуются);

2) такие продукты реакции как бензол и этилен образуются только в результате реакции разложения этилбензола.

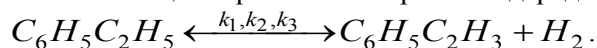
В течение процесса дегидрирования параллельно реакции отделения молекулы водорода от этилбензольной шихты происходит девять сложных химических реакций 1-го и 2-го порядков двух видов: мономолекулярные и бимолекулярные [5], некоторые из которых являются обратимыми. Исходя из этого, приняты два дополнительных допущения:

3) константы скоростей образования компонентов мономолекулярных, а также прямых и обратных реакций не равны;

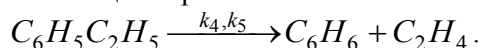
4) значения констант скоростей образования компонентов бимолекулярных реакций, происходящих во время дегидрирования, одинаковы для каждой реакции.

В итоге (согласно принятым допущениям) кинетическая схема дегидрирования примет вид:

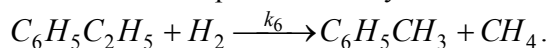
1. Реакция образования стирола и водорода:



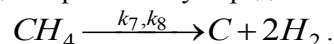
2. Реакция образования бензола и этилена:



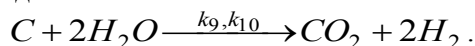
3. Реакция образования толуола и метана:



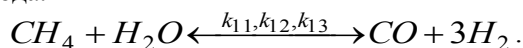
4. Реакция образования углерода и водорода:



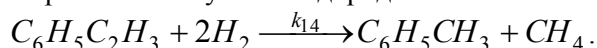
5. Реакция образования углекислого газа и водорода:



6. Реакция образования угарного газа и водорода:



7. Реакция образования толуола и углерода в результате взаимодействия молекул стирола с молекулами водорода:



При разработке математической модели процесса дополнительно принят следующий ряд допущений:

1) Температурный режим работы реактора считается постоянным и равен 560 °С.

2) Изменение активности каталитической системы в течение процесса не учитывается.

3) Значения констант скоростей всех реакций считаются постоянными (следствие из допущения 1).

Таким образом, используя составленную кинетическую схему, получаем математическое описание процесса производства стирола для каждой ступени реакторного блока. Описание является теоретически обоснованной нестационарной кинетической моделью [6] и представляет собой систему дифференциальных уравнений, описывающих динамику изменения концентраций этилбензола и продуктов реакции в течении времени протекания процесса:

$$\frac{dC_a}{dt} = k_1 C_b - \frac{k_3}{k_p} C_a C_c - k_{14} C_a C_c, \quad (1)$$

$$\frac{dC_b}{dt} = \frac{k_3}{k_p} C_a C_c - k_1 C_b - k_2 C_b - k_4 C_b - k_5 C_b, \quad (2)$$

$$\frac{dC_c}{dt} = k_2 C_b + k_8 C_g + k_{10} C_h C_p^2 + k_{12} C_g C_p - \frac{k_3}{k_p} C_a C_c - k_6 C_b C_c - \frac{k_{13}}{k_p} C_m C_c - k_{14} C_a C_c^2, \quad (3)$$

$$\frac{dC_d}{dt} = k_4 C_b, \quad (4)$$

$$\frac{dC_e}{dt} = k_5 C_b, \quad (5)$$

$$\frac{dC_f}{dt} = k_6 C_b C_c + k_{14} C_a C_c^2, \quad (6)$$

$$\frac{dC_g}{dt} = k_6 C_b C_c + \frac{k_{13}}{k_p} C_m C_c + k_{14} C_a C_c^2 - k_7 C_g - k_8 C_g - k_{11} C_g C_p - k_{12} C_g C_p, \quad (7)$$

$$\frac{dC_h}{dt} = k_7 C_g - k_9 C_h C_p^2 - k_{10} C_h C_p^2, \quad (8)$$

$$\frac{dC_k}{dt} = k_9 C_h C_p^2, \quad (9)$$

$$\frac{dC_m}{dt} = k_{11} C_g C_p - \frac{k_{13}}{k_p} C_m C_c, \quad (10)$$

$$\begin{aligned} C_a(0) &= 0, C_b(0) = 0.998, \\ C_c(0) &= C_d(0) = 0.001, \\ C_e(0) &= C_f(0) = C_g(0) = 0, \\ C_h(0) &= C_k(0) = C_m(0) = 0, \end{aligned} \quad (11)$$

где t – время прохождения слоя шихты через ступень реакторного блока, с; $C_a, C_b, C_c, C_d, C_e, C_f, C_g, C_h, C_k, C_m$ – концентрации стирола, этилбензола, толуола, бензола, углерода, водорода, метана, этилена, угарного и углекислого газов соответственно, масс. доли; k_1, k_4, k_5, k_7 – константы скоростей образования стирола, бензола, этилена и углерода соответственно, с^{-1} ; (k_3 / k_p) – константа скорости обратной реакции образования стирола, $\text{с}^{-1}/\text{масс.доли}$; k_6 – константа скорости образования толуола и метана, $\text{с}^{-1}/\text{масс.доли}$; k_2, k_8 – константы скоростей образования водорода в реакциях 1 и 4, с^{-1} ; k_9 – константа скорости образования углекислого газа, $\text{с}^{-1}/(\text{масс.доли})^2$; k_{10} – константа скорости образования водорода в реакции 5, $\text{с}^{-1}/(\text{масс.доли})^2$; k_{11} – константа скорости образования угарного газа, $\text{с}^{-1}/\text{масс.доли}$; k_{12} – константа скорости образования водорода в реакции 6, $\text{с}^{-1}/\text{масс.доли}$; (k_{13} / k_p) – константа скорости обратной реакции взаимодействия метана с водяным паром, $\text{с}^{-1}/\text{масс.доли}$; k_{14} – константа скорости образования толуола и метана при взаимодействии молекул стирола и водорода, $\text{с}^{-1}/(\text{масс.доли})^2$; k_p – константа равновесия, с^{-1} .

Значения кинетических параметров модели, которыми являются константы скоростей происходящих реакций, кроме k_p , неизвестны.

Константа равновесия рассчитывается для конкретного значения температуры реакции по следующей зависимости [2]:

$$k_p = 16.72 \cdot \exp(-15.35/T), \quad (12)$$

где T – температура в реакторе дегидрирования, $^{\circ}\text{K}$. При $T = 560^{\circ}\text{C}$, $k_p = 16.429 \text{ с}^{-1}$.

Оценка констант произведена с помощью численного метода оптимизации поиско-

вого типа – метода Гаусса (покоординатного спуска) [7], по критерию минимума средней суммарной относительной погрешности концентраций компонентов после каждой ступени реакторного блока:

$$S = (\delta_{C_{a1}} + \dots + \delta_{C_{m1}} + \delta_{C_{a2}} + \dots + \delta_{C_{m2}}) / (2 \cdot N) \xrightarrow{k_1, \dots, k_{14}} \min, \quad (13)$$

где $\delta_{C_{a1}}, \dots, \delta_{C_{m1}}$ – относительные погрешности значений концентраций продуктов реакций после первой ступени реактора, рассчитанные по модели (1-11); $\delta_{C_{a2}}, \dots, \delta_{C_{m2}}$ – относительные погрешности значений концентраций продуктов реакций после второй ступени реактора, рассчитанные по модели (1-11); N – количество компонентов реакционной смеси на выходе из первой и второй ступеней реактора ($N = 10$).

Найденные в результате идентификации параметры $k_1, \dots, k_{14}$ представлены в таблицах 1, 2.

Т а б л и ц а 1
Значения констант скоростей
мономолекулярных реакций

Наименование	Величина константы скорости, с^{-1}
k_1	0.267
k_2	0.0012
k_4	0.002
k_5	0.00116
k_7	12.331
k_8	0.400

Т а б л и ц а 2
Значения констант скоростей прямых
и обратных бимолекулярных реакций

Наименование	Величина константы скорости	Размерность
k_3 / k_p	0.013	$\text{с}^{-1}/\text{масс.доли}$
k_6	0.001	$\text{с}^{-1}/\text{масс.доли}$
k_9	$9.3 \cdot 10^{-3}$	$\text{с}^{-1}/(\text{масс.доли})^2$
k_{10}	$4 \cdot 10^{-4}$	$\text{с}^{-1}/(\text{масс.доли})^2$
k_{11}	0.190	$\text{с}^{-1}/\text{масс.доли}$
k_{12}	0.700	$\text{с}^{-1}/\text{масс.доли}$
k_{13} / k_p	0.140	$\text{с}^{-1}/\text{масс.доли}$
k_{14}	15	$\text{с}^{-1}/(\text{масс.доли})^2$

Расчет системы уравнений (1-11) выполнен для каждой из двух ступеней реактора с помощью численного метода Рунге-Кутты 4-го порядка. Итоговые значения концентраций продуктов дегидрирования этилбензола, полученные в результате расчета первой ступени реактора, являются исходными данными для моделирования процесса во второй ступени.

Результаты моделирования процесса дегидрирования слоя этилбензольной шихты за время её прохождения через каталитические зоны ступеней реактора представлены на рисунках 1-3 и в таблицах 3, 4.

Масс. доля

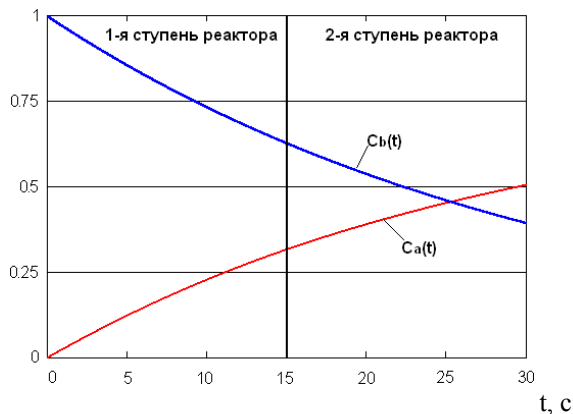


Рисунок 1. Динамика образования стирола и этилбензола за время прохождения шихты через 1-ю и 2-ю ступени реакторного блока

Масс. доля

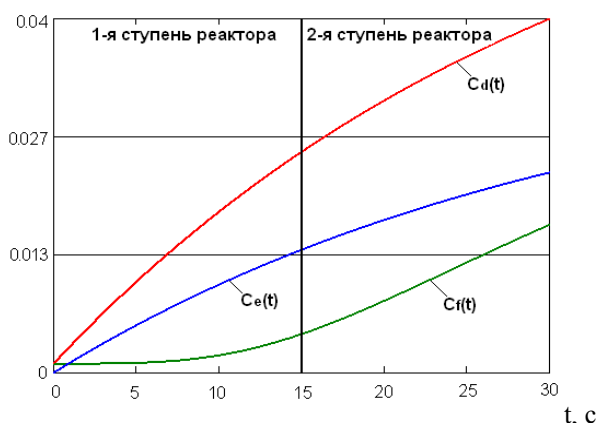


Рисунок 2. Динамика образования бензола, этилена и толуола за время прохождения шихты через 1-ю и 2-ю ступени реакторного блока

Масс. доля

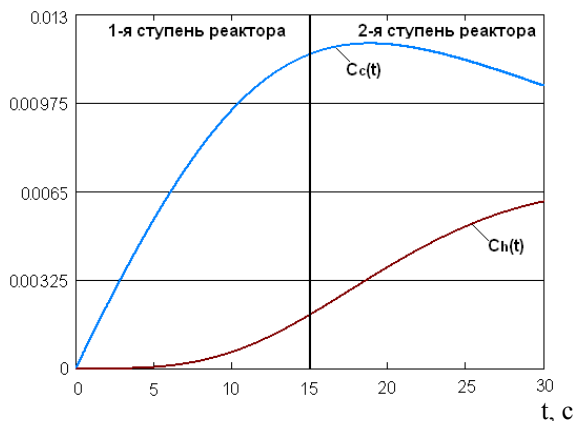


Рисунок 3. Динамика образования водорода и углекислого газа за время прохождения шихты через 1-ю и 2-ю ступени реакторного блока

Т а б л и ц а 3

Состав реакционной смеси на выходе из первой ступени реактора

Концентрация основных продуктов реакции, % мас.		Концентрация побочных продуктов реакции, % мас.		Суммарная концентрация компонентов, % мас.
Стирол	31.623	Толуол	0.436	2.929
		Бензол	2.493	
Этилбензол	62.631	Этилен	1.388	1.587
		Углерод	0.199	
		Метан	$4.1 \cdot 10^{-3}$	1.235
		Водород	1.155	
		Угарный газ	0.012	
		Углекислый газ	0.064	

Т а б л и ц а 4

Состав реакционной смеси на выходе из второй ступени реактора

Концентрация основных продуктов реакции, % мас.		Концентрация побочных продуктов реакции, % мас.		Суммарная концентрация компонентов% мас.
Стирол	50.444	Толуол	1.672	5.666
		Бензол	3.996	
Этилбензол	39.308	Этилен	2.259	2.873
		Углерод	0.614	
		Метан	5.3*10 ⁻³	1.715
		Водород	1.039	
		Угарный газ	0.058	
		Углекислый газ	0.613	

Согласно данным [1, 8, 9]:

1) на выходе из первой ступени реактора значения концентраций продуктов реакций находятся в следующих диапазонах:

- концентрация стирола 30-35 %;
- концентрация этилбензола 60-65 %;
- суммарная концентрация толуола и бензола не должна превышать 5 %;
- суммарная концентрация газов (H_2 , CH_4 , CO , CO_2) не более 1,5 %.

2) на выходе из реакторного блока (из второй ступени реактора) концентрации продуктов реакций находятся в следующих диапазонах:

- концентрация стирола 50-55 %;
- концентрация этилбензола 35-40 %;
- суммарная концентрация толуола и бензола не должна превышать 8 %;
- суммарная концентрация газов (H_2 , CH_4 , CO , CO_2) не более 2 %.

Анализ результатов моделирования показал количественное и качественное соответствие расчетных значений данным, приведенным в технологическом регламенте. Это свидетельствует об адекватности разработанной модели химической кинетики дегидрирования этилбензола, а также о правомерности выполненных оценок констант скоростей химических реакций процесса.

Разработанное математическое описание можно использовать для создания системы оптимального управления стадией дегидрирования в процессе производства стирола.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Технологический регламент производства стирола на ОАО "Нижнекамскнефтехим", 1980.
- 2 Островский Г.М., Волин Ю.М. Моделирование сложных химико-технологических схем. М.: Химия, 1975. С. 292-297.
- 3 Алексеев М.В., Попов А.П., Жатова И.А. Разработка математической модели динамики дегидрирования этилбензола в производстве стирола // Сборник трудов XXVII международной научной конференции ММТТ-27.: в 12 т. Секция 9. Тамбов.: ТГТУ, 2014. Т.2. С.12.
- 4 Студопедия. Производство бутадиена-1,3 дегидрированием н-бутана [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://studopedia.ru/3_38394_proizvodstvo_butadiena-degidrirovaniem-n-butana.html.
- 5 Холохонова Л.И., Короткая Е.В. Кинетика химических реакций. Кемерово: КемТИПП, 2004. С. 4-11.
- 6 Пушкарева Т.П., Перегудов А.В. Математическое моделирование химических процессов. Красноярск, 2013. С. 22-25.
- 7 Васильев Ф.П. Методы оптимизации. - М.: Факториал Пресс, 2002. С. 310-316.
- 8 Кирпичников П.А., Береснев В.В., Попова Л.М. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука. Л.: Химия, 1986. С. 98-100.
- 9 Башкатов Т.В., Жигалин Я.Л. Технология синтетических каучуков. Л.: Химия, 1987. С. 121.

REFERENCES

- 1 Tekhnologicheskii reglament proizvodstva stirola na OAO "Nizhnekamskneftekhim" [Technological regulation of styrene manufacture on Open Joint Stock Company "Nizhnekamskneftekhim"], 1980. (In Russ.).
- 2 Ostrovskii G.M., Volin Yu.M. Modelirovanie slozhnykh khimiko-tekhnologicheskikh skhem [Modeling of complex chemical-engineering schemes], Moscow, Khimiya, 1975. pp. 292-297. (In Russ.).
- 3 Alekseev M.V., Popov A.P., Zhatova I.A. Mathematical model development of ethylbenzene dehydrogenation dynamics to styrene production. Sbornik trudov XXVII mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii MMTT-27 [Collection of Works XXVII International Scientific Conference MMTT-27.: in 12 v]. Tambov: TGTU, 2014, vol. 2, pp. 12. (In Russ.).
- 4 Studopediya proizvodstvo butadiene-1,3 degidrirovaniem butana [Studopediya. Production of 1,3-butadiene by n-butane dehydrogenation [electronic resource]. Available at: http://studopedia.ru/3_38394_proizvodstvo_butadiene-degidrirovani-em-n-butana.html. (In Russ.).
- 5 Kholokhonova L.I., Korotkaya E.V. Kinetika khimicheskikh reaktsii [Kinetics of chemical reactions]. Kemerovo, KemTIPP, 2004. pp. 4-11. (In Russ.).
- 6 Pushkareva T.P., Peregoudov A.V. Matematicheskoe modelirovanie khimicheskikh protsessov [Mathematical modeling of chemical processes]. Krasnoyarsk, 2013. pp. 22-25. (In Russ.).
- 7 Vasil'ev F.P. Metody optimizatsii [Optimization methods]. Moscow, Factorial Press, 2002. pp. 310-316. (In Russ.).
- 8 Kirpichnikov P.A., Beresnev V.V., Popova L.M. Al'bom tekhnologicheskikh skhem osnovnykh proizvodstv promyshlennosti sinteticheskogo kauchuka [Album of basic synthetic rubber industry manufactures]. Leningrad, Khimiya 1986. pp. 98-100. (In Russ.).
- 9 Bashkatov T.V., Zhigalin Ya.L. Tekhnologiya sinteticheskogo kauchuka [Synthetic Rubber Technology]. Leningrad, Khimiya, 1987. pp.121. (In Russ.).