

УДК 665.639.6:665.639.7

АРОМАТИЗАЦИЯ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ НА КАТАЛИЗАТОРЕ ZnCrHZSM-5: КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА

© 2015 г. В. Ф. Швец, В. Н. Сапунов, Р. А. Козловский, Д. В. Староверов, Т. Н. Гартман, Ф. С. Советин, Е. А. Боровкова, А. С. Локтев¹, Д. А. Левченко¹, С. И. Тюменова¹, А. Г. Дедов¹

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

¹*Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва*

E-mail: shvetsvf@mail.ru, shvets@muctr.ru, genchem@gubkin.ru

Исследована реакция ароматизации обогащенной пропаном пропан-бутановой смеси на катализаторе HZSM-5, модифицированном ионами цинка и хрома, в проточном реакторе в интервале температур 530–640°С. Проведено кинетическое моделирование процесса – гетерогенно-каталитической реакции по экспериментальным данным, полученным в условиях невозможности одновременного фиксирования температуры и времени контакта в каждом кинетическом эксперименте. Предложенный подход позволил установить схему превращения исходных компонентов пропан-бутановой смеси в ароматические углеводороды, разработать кинетическую модель процесса и найти ее параметры, обеспечивающие адекватное математическое описание полученных экспериментальных данных.

Ключевые слова: ароматизация, пропан-бутановая фракция, гетерогенный катализ, кинетика, моделирование.

DOI: 10.7868/S0028242115060167

Процесс превращения низших алканов в ароматические соединения на протяжении ряда лет привлекает внимание различных исследовательских групп, работающих над расширением сырьевой базы нефтехимической и топливной промышленности за счет использования компонентов природного газа, попутных газов и газового конденсата [1–7]. Эффективными катализаторами конверсии пропан-бутановой фракции в смесь различных углеводородов, включая ароматические соединения, являются цеолиты типа пентасил – ZSM-5, модифицированные дегидрирующим компонентом – ионами одного или нескольких металлов, предпочтительно цинка и галлия. Ранее нами было показано, что совместное введение ионов цинка и хрома в цеолит HZSM-5 позволяет получать эффективные катализаторы превращения легких алканов в ароматические углеводороды [8, 9]. Особенностью этих катализаторов является высокая активность в получении ароматических углеводородов из газовых смесей, содержащих до 80 мас. % пропана. Известно, что превращение обогащенных пропаном газовых смесей в ароматические углеводороды протекает, как правило, с невысокими выходами целевых продуктов. Нам же удалось получить выход ароматических углеводородов 44%.

Важным шагом на пути к практической реализации данного процесса является решение задач

по его масштабированию. Это, в свою очередь, невозможно без проведения кинетического моделирования, составляющего основу для проектирования пилотных, опытных, полупромышленных и промышленных установок.

Получение исходных данных для построения кинетической модели традиционными методами в исследуемом процессе затруднено из-за высокой скорости и эндотермичности процесса, что не позволяет фиксировать заданную температуру в каждом эксперименте.

Цель настоящей работы – развитие подхода к построению кинетической модели процесса ароматизации пропан бутановой фракции путем обработки кинетических данных, полученных в условиях невозможности одновременного фиксирования температуры и времени контакта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Массив экспериментальных данных, необходимых для построения математической модели, набирался с использованием в качестве исходного сырья для превращения в ароматические углеводороды “Пропана технического” (ГОСТ 10196–62), состава (мас. %), указанного в таблице, а также катализатора состава ZnCrHZSM-5 [8, 9].

Процесс ароматизации проводили в проточном реакторе с электрообогревом в интервале

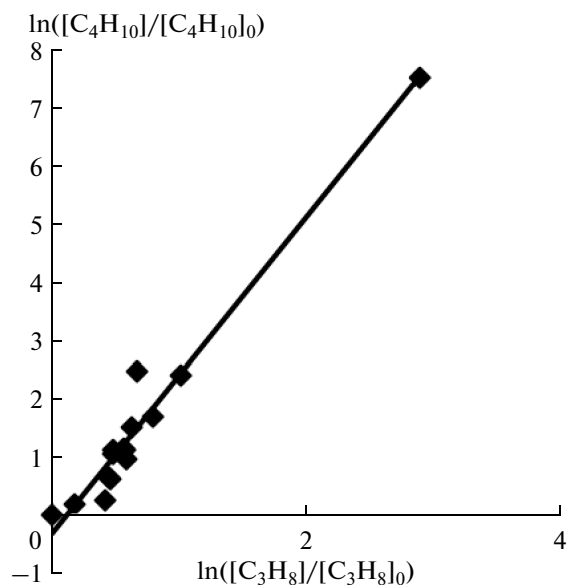


Рис. 1. Корреляционная зависимость концентраций пропана и бутана в продуктах реакции во всех проведенных экспериментах (таблица).

температур 530–640°C. Реактор содержал стационарный слой катализатора массой 2 г, фракции 0.5–1 мм, помещенного между слоями кварцевой крошки. Температура в слое катализатора во время эксперимента колебалась в пределах $\pm 5 \dots \pm 20^\circ\text{C}$. Фиксировались минимальные и максимальные температуры в слое катализатора. Пропан-бутановую смесь подавали в количестве 1–14 г смеси на грамм катализатора в час. Процесс ароматизации газовой смеси проводили в течение 2–3 ч. Продукты реакции охлаждали в приемнике со змеевиковым холодильником ($\approx 20^\circ\text{C}$), помещенном в погружной охладитель (-80°C), собирая жидкую фракцию.

Анализ жидких органических продуктов проводили методом ГЖХ (хроматограф Varian 3600, США, с капиллярной колонкой 0.25 мм \times 25 м, фаза OV-1, $d_f = 0.3$ мкм). Продукты реакции идентифицировали методом хромато-масс-спектрометрии (масс-спектрометр Agilent 5973 с хроматографом Agilent 6890, США). Несконденсировавшиеся газообразные продукты реакции анализировали методом ГЖХ на хроматографах ГАЛС 311 с детекторами по теплопроводности.

После проведения эксперимента катализатор подвергали окислительной регенерации в токе воздуха при 675°C для удаления продуктов уплотнения. Результаты анализа продуктов при повторении первоначальных опытов в конце исследования показали, что количественный состав, практически, не изменился, что подтверждает стабильность работы катализатора. Проведение повторных экспериментов без регенерации катализатора показало, что содержание кокса ок. 10 мас. % от массы катализа-

тора не вызывало существенного торможения процесса. Условия проведения экспериментов и состав исходной смеси и продуктов реакции (мас. %) представлены в таблице. Указаны: минимальная и максимальная температура в слое катализатора ($T_{\text{мин}}$ и $T_{\text{макс}}$), массовая скорость подачи газовой смеси, Q , и результаты анализа каждого эксперимента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Новизна подхода к разрабатываемой математической модели связана с использованием в качестве исходных данных результатов экспериментов, полученных при несистемно изменяемых временах контакта и температурах (таблица). Суть подхода состоит в анализе на первом этапе соотношений количеств образующихся продуктов и превращенных исходных веществ при исключении времени контакта, как параметра процесса. Результатом этого анализа является схема и последовательность образования продуктов. На последующем этапе определяются параметры кинетических уравнений, записанных в соответствии с предположенной схемой. Кинетические параметры уравнений находятся по зависимостям концентраций исходных веществ и продуктов реакции от условного времени контакта, приведенного к одной температуре описанным ниже способом.

Закономерности материального баланса. Предварительно была проведена оценка относительной реакционной способности двух основных компонентов исходной смеси – пропана и бутана во всем интервале изученных температур (530–640°C). Для этой цели проанализировали корреляцию концентраций этих реагентов в продуктах реакции друг с другом в каждом эксперименте, проведенном при разных температурах и временах контакта (рис. 1). На основе линейности полученной логарифмической зависимости с высокой достоверностью аппроксимации ($\eta^2 \approx 0.98$), можно полагать, что оба реагента расходятся в параллельных реакциях первого порядка, отношение скоростей которых равно:

$$d[C_4H_{10}]/d[C_3H_8] = k_1[C_4H_{10}]/k_2[C_3H_8] \quad (1)$$

или после интегрирования:

$$\ln\{[C_4H_{10}]/[C_4H_{10}]_0\} = k \times \ln\{[C_3H_8]/[C_3H_8]_0\} \quad (2)$$

где $k = k_1/k_2$.

Полученный результат показывает, что отношение скоростей расходования бутана и пропана практически не зависит от температуры и равно тангенсу угла наклона прямой на рис. 1 ($k = k_1/k_2 = 2.7$).

Далее были пранализированы закономерности материальных соотношений между группами продуктов реакции и исходных реагентов, также полученных при различных температурах и временах контакта. Из таблицы видно, что основную массу продуктов превращения исходной пропан-

Условия проведения экспериментов и результаты ароматизации пропан-бутановой фракции*

№	Условия проведения экспериментов																
	$T_{\text{мин}}$ °С	550	580	595	530	570	570	600	553	570	560	555	560	589	579	604	
2	$T_{\text{макс}}$ °С	560	590	605	550	580	600	640	590	580	600	595	600	606	586	608	
3	Q , г/г (кат)*ч	11.8	11.4	13	11	5.7	6.7	7.3	5.7	5.7	6.1	5.5	6.6	1.2	3.2	1.2	
4	Компоненты смесей	Состав, мас. %															
		Подано	Получено														
5	H ₂	0	1.7	2	0.9	0.8	1.8	2.4	1.3	1	0.9	1.1	1.2	0.7	4	2.8	2.9
6	O ₂	0.7	0.4	0.4	0.3	0.4	0.8	0.8	0.9	0.8	0.9	0.8	0.8	1.1	1	0.2	1
7	N ₂	1.3	1	0.9	0.9	1.1	2.1	1.9	2.3	1.9	2.2	1.9	2	2.6	2.6	0.8	2.7
8	CH ₄	0.7	4	5.6	5.8	1.8	6.7	7.9	14.6	5.1	14	6.6	5.5	6.7	24.4	11.1	21.5
9	CO	0	0.2	0.4	0.4	0.1	0.3	0.3	0.8	0.2	0.7	0.2	0.1	0.2	3.2	0.7	2.1
10	CO ₂	0	0.8	0.8	0.6	0	0.5	0.4	0.5	0.2	0.5	0.2	0.2	0.2	0.3	0.9	0.4
11	C ₂ H ₄	0	3.6	5.1	6.1	3.2	5.2	7.4	5.7	6.6	0.9	8.3	7.4	9.1	3.3	6.7	5.4
12	C ₂ H ₆	2	3.8	4.3	4.1	2.1	5	5.4	8.1	3.5	7.4	4.4	3.7	4.5	16.5	8.7	17
13	C ₃ H ₆	2.2	4.6	5.7	6.2	4.8	4.6	6	10.1	6.2	8.7	7	6.5	7.3	1.5	6.7	3.5
14	C ₃ H ₈	75	49.3	48	47.5	63	46.3	40.3	27.2	46.7	38.6	42.4	42.1	42.6	2.3	34	4.2
15	C ₄ H ₁₀	17.6	13.6	9.3	9.5	14.6	5.8	3.9	1.6	6.2	1.5	5.8	6.8	5.6	<0.1	3.3	<0.1
16	C ₄ H ₈	0.5	2.2	2.2	2.6	3.6	1.4	1.8	1.9	1.7	3.6	2.1	2.4	1.8	0	1.3	0
17	изо-C ₄ -C ₆	0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.4	0.2	0.2	0.1	0.2	0.3	0.6	0	1.3	0.5
18	Бензол	0	2.3	3	3.9	0.8	5.7	6.6	7.7	4.9	6.1	5.2	5	3.6	13.6	7	12
19	Толуол	0	5.1	6.4	6.8	1.9	8.4	9.5	9.3	8.9	8.5	8.3	9.4	6.4	11	9.1	11
20	Этилбензол	0	0.3	0.3	0.3	0.1	0.4	0.3	0.2	0.4	0.2	0.3	0.4	0.2	0.1	0.2	0.2
21	<i>n</i> + <i>m</i> -Ксилолы	0	2.5	2.2	2	0.7	2.2	2.4	2	2.6	2.2	2.1	2.6	1.8	1.5	2	1.9
22	Стирол	0	0.1	0.1	0.1	0	0.1	0.1	1.3	0.1	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2
23	<i>o</i> -Ксилол	0	0.7	0.7	0.6	0.2	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.6	0.8	0.7	0.5	0.6	0.7
24	Триметилбензол	0	0.3	0.2	0.2	0.1	0.3	0.2	0.5	0.3	0.2	0.6	0.4	0.5	0	0.3	0.3
25	Псевдокумол	0	0.3	0.1	0.2	0	0.1	0.3	0.1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0	0	0.2
26	Индан	0	0.2	0.2	0.2	0	0.2	0.2	0.5	0.3	0.4	0.1	0	0.1	0.4	0.3	0.9
27	Алкилинданы	0	0.1	0.5	0.1	0	0.1	0.2	0.6	0	0.2	0	0.1	0	0	0	0
28	Нафталин	0	0.3	0.3	0.2	0	0.3	0.4	0.2	0	0.3	0	0.1	0.3	3.3	0.1	3.1
29	Алкил-нафталины	0	1.8	0.3	0.2	0	0.2	0.4	0.4	0	0.2	0	0.5	0	0	0.4	1.4
30	Полициклы	0	0.7	0.9	0.1	0.3	0.6	0	1.6	1.1	0.5	1.5	1.1	3.1	10.3	1.4	7.1

* При содержании компонента менее 0.1 мас. % его количество принято за 0.

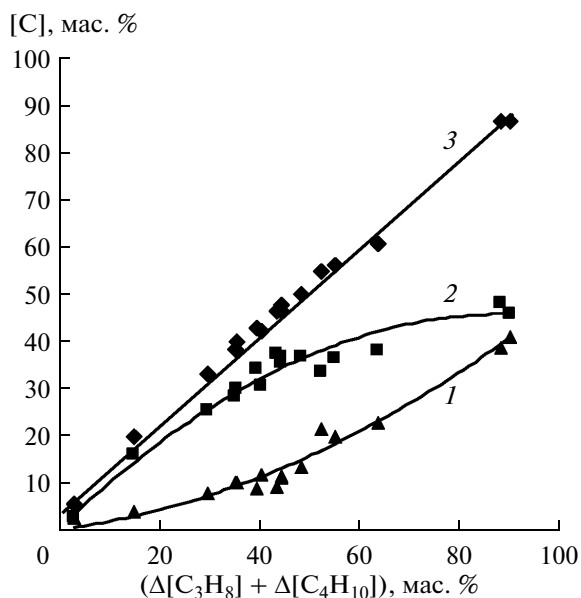


Рис. 2. Экспериментальные точки и расчетные кривые корреляционных зависимостей массовых концентраций различных продуктов реакции и суммарной массы прореагировавших пропана и бутана: 1 – сумма массовых концентраций метана и этана; 2 – сумма массовых концентраций ароматических и ненасыщенных углеводородов; 3 – сумма массовых концентраций всех названных продуктов.

бутановой смеси можно сгруппировать в три основных класса: газообразные продукты (метан и этан), а также смесь ненасыщенных и ароматических соединений, включая “конденсированную ароматику” (обозначены [олеф] и [аром], соответственно). Их суммарный выход с учетом водорода составляет ~94 мас. %, причем установлена очень высокая достоверность корреляции их массы и количества прореагировавшей пропан-бутановой смеси – $\eta^2 = 0.998$ (рис. 2, кривая 3).

Неучтенные продукты составляют менее 6 мас. %, однако, точность корреляции не позволяет отнести их образование к какой-то определенной степени конверсии исходной смеси. В противоположность этому, характер изменения выходов газообразных продуктов и суммы ([олеф] + [аром]) имеет достаточно явную зависимость друг от друга и от количества прореагировавшей смеси (рис. 2, кривые 1 и 2). Эти корреляции описываются полиномиальными аппроксимирующими кривыми (линиями тренда, [10]) с высокой достоверностью аппроксимации ($\eta^2 = 0.971$ и 0.955 , соответственно). Результат статистического анализа и полученные так называемые гладкие кривые [11] (рис. 2) показывают, что температура реакции практически не влияет на маршруты превращений рассматриваемых компонентов процесса. При малой конверсии исходного сырья в основном образуются ненасыщенные и ароматические углеводороды (рис. 2, кривая 2). Характер сум-

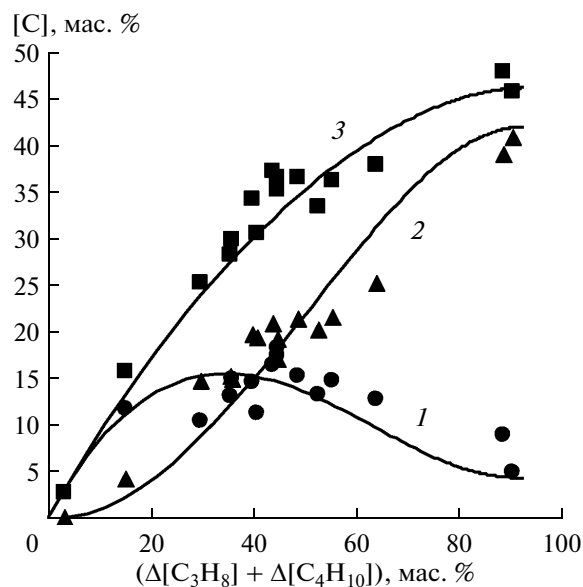


Рис. 3. Экспериментальные точки и расчетные кривые (см. ниже) корреляционных зависимостей концентраций ненасыщенных ([олеф], кривая 1) и ароматических ([аром], кривая 2) углеводородов, и их суммы (3) от суммарного количества прореагировавших пропана и бутана.

марной зависимости выходов метана и этана от конверсии исходного сырья (рис. 2, кривая 1) указывает на их последовательное образование, скорее всего, в результате реакций гидрогенолиза компонентов реакционной массы водородом, образующимся в реакциях дегидрирования.

Вероятно, они образуются по схожему механизму, поскольку их количества пропорциональны друг другу и с достоверностью аппроксимации $\eta^2 = 0.94$ описываются уравнением (3):

$$[\text{CH}_4]/[\text{C}_2\text{H}_6] = 1.44. \quad (3)$$

В свою очередь, соотношение и последовательность образования ароматических и ненасыщенных углеводородов наиболее наглядно показаны на корреляционных диаграммах рис. 3. Здесь также установлена высокая достоверность аппроксимаций зависимостей выходов ненасыщенных и ароматических углеводородов и количества израсходованной исходной пропан-бутановой смеси $\eta^2 = 0.978$ и $\eta^2 = 0.80$, соответственно (рис. 3, кривые 1, 2). Исходя из характера зависимостей рис. 3, можно заключить, что при низких конверсиях исходной смеси в основном образуются ненасыщенные углеводороды (рис. 3, кривая 1). По мере их накопления и прохождения максимума, начинает расти выход ароматических углеводородов (рис. 3, кривая 2). Этот факт согласуется с литературными данными [1, 2, 4–7], согласно которым именно оле-

фины являются предшественниками образования ароматических соединений.

Образование в реакционной массе полициклических продуктов, обозначенных [поли] целесообразно учитывать лишь при высоких конверсиях исходной пропан-бутановой смеси. Это указывает на их последовательное образование из моноядерных ароматических соединений, основная масса которых состоит из бензола, толуола, ксилолов и триметилбензолов (рис. 4, кривые 1, 2, 3 и 4).

Сами моноядерные ароматические углеводороды образуются, вероятно, по параллельным маршрутам, на что указывают линейные участки кривых до ~20%-ного накопления ароматических углеводородов (рис. 4). Характер последующего изменения состава ароматических соединений указывает на их превращение в полициклические продукты.

Проведенное обсуждение корреляционных соотношений, представленных на диаграммах рис. 1–4 позволяет сделать два принципиальных вывода:

1. Основные закономерности образования продуктов в исследуемом процессе сохраняются во всем изученном интервале температур 530–640°C, что свидетельствует о близких значениях энергий активации всех протекающих реакций.
2. Однозначно проясняется общая картина превращений компонентов реакционной массы.

Пропан и бутан расходуются одновременно. При небольших конверсиях (до 30%) в основном образуются ненасыщенные углеводороды. По мере их образования и расходования, наблюдается рост выхода ароматических моноядерных соединений. В дальнейшем происходит последовательное образование полициклических соединений. Параллельно с процессами ароматизации и при участии выделяющегося при этом водорода протекает гидрогенолиз исходных углеводородов до ме-

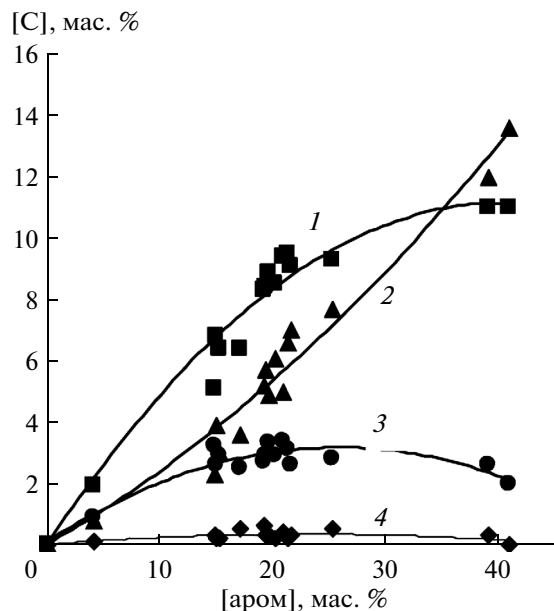


Рис. 4. Экспериментальные точки и расчетные кривые изменения концентраций ароматических соединений: бензола (1), толуола (2), ксилолов (3) и триметилбензолов (4) по мере нарастания выхода всей фракции ароматических углеводородов [аром], включая и полициклические продукты ([поли]).

тана или этана. При конверсии ~40% наблюдается интенсивное нарастание выхода метана и этана, тогда как рост выхода ненасыщенных и ароматических соединений замедляется (рис. 2, кривые 1, 2). По мере исчерпания пропан-бутановой смеси выходы продуктов, образующихся по указанным маршрутам, практически сравниваются.

Приведенные рассуждения позволяют предложить блок схему протекания процесса ароматизации пропан-бутановой смеси (схема 1):

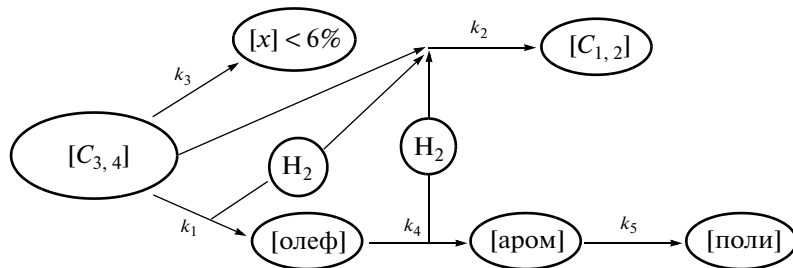


Схема 1. $[C_{1,2}] \equiv [CH_4] + [C_2H_6]$; $[C_{3,4}] \equiv [C_3H_8] + [C_4H_{10}]$; $[x]$ – неидентифицируемые продукты; [олеф] – концентрация ненасыщенных углеводородов; [аром] – концентрация ароматических углеводородов; [поли] – полициклические продукты (“конденсированная ароматика”)

Из корреляции, представленной на рис. 4, видно, что первоначально образуются основные продукты – бензол, толуол и ксилолы в

массовом соотношении ~2.5 : ~1.5 : 1. По мере нарастания выхода всех ароматических соединений ([аром]) их соотношение изменяется,

возможно, из-за процессов деалкилирования, схема 2:

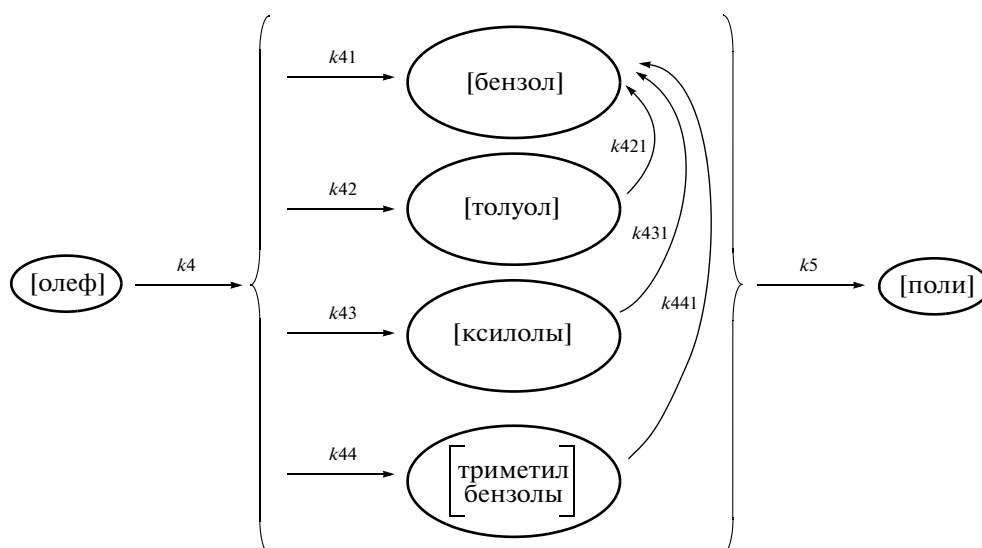


Схема 2.

Процессы переалкилирования, по-видимому, играют гораздо меньшую роль при перераспределении количеств моноядерных углеводородов, поскольку в этом случае следовало бы ожидать образования равновесной смеси замещенных бензолов. Гипотезу о деалкилировании следует признать более вероятной. При высоких конверсиях исходной пропан-бутановой смеси образуется большое количество водорода, которое должно способствовать процессам гидрогенолиза алкилбензолов. Значения выходов метана и этана косвенно подтверждают эту гипотезу.

Отбор гипотез и уточнение выше предложенной схемы превращений пропан-бутановой смеси можно провести путем анализа ее математического описания во времени.

Кинетические закономерности. Для описания изучаемого гетерогенно-каталитического процесса целесообразно использовать такое общепринятое понятие, как “условное время контакта” реакционной массы с катализатором – $\tau(T_i)$:

$$\tau(T_i) = 1/Q \text{ час } \Gamma(\text{кат})/\Gamma(\text{газовой смеси}). \quad (4)$$

Однако, вычисленные таким образом условные времена контакта нельзя непосредственно использовать в нашем случае для моделирования: экспериментальные данные были получены в большом интервале температур ($\sim 110^\circ\text{C}$), и достаточно широко “коридоре” ее изменения во время каждого опыта. Для решения возникшей проблемы необходимо было разработать новый корректный методический подход к сопоставлению экспериментальных величин друг с другом.

Сущность примененного подхода состоит в использовании закономерностей температурной

зависимости Аррениуса для сопоставления результатов анализа состава реакционной массы во всех экспериментах в рамках “условного времени контакта”, приведенного к одной температуре. Известно [12], что параметр “время” в химической кинетике непосредственно связан с параметром “температура” через понятие – “энергия активации”. При прочих равных условиях и в соответствии с законом Аррениуса, изменение температуры реакции ($T_i \rightarrow T_j$), приводит к соответствующему изменению времени контакта $\tau(T_i) \rightarrow \tau(T_j)$, необходимому для достижения той же самой степени конверсии (уравнение 5):

$$\tau(T_j) = \tau(T_i) \exp(-E/R(1/T_i - 1/T_j)), \quad (5)$$

где E – энергия активации, R – газовая постоянная, T_i и T_j температура, К.

Если рассматривать серию однофакторных экспериментов с изменением только температуры процесса, то, применяя уравнение (5), можно все кинетические кривые этой серии свести к одной единственной кинетической кривой, выбранной в качестве базисной (например, кривой, соответствующей температуре T_j). Понятно, что подобное совмещение кривых происходит благодаря линейной трансформации координат точек по оси абсцисс.

Предлагаемый подход позволяет решить обратную задачу определения параметра E/R , т.е. по разрозненным точкам {концентрация \sim –условное время контакта $\tau(T_i)$ }, полученным при разных температурах (T_i), найти температурную зависимость исследуемого процесса, если рассмотреть (E/R) как параметр оптимизации. Варьируя этот параметр можно добиться того, чтобы все точки соответствовали одной гладкой кривой. Критерием оптималь-

ности является достижение максимальной достоверности аппроксимации η^2 [13].

Действительно, корреляция текущих концентраций суммы пропана и бутана от времени контакта, определенного без учета температуры в соответствии с (4) не дает высоких значений достоверности аппроксимации ни для какой линии тренда ($\eta^2 = 0.7$). Однако, это значение значительно увеличивается, если условное время контакта вычислять по уравнению (5). При выполнении условия уравнения (6), рассматриваемую корреляцию можно было аппроксимировать полиномом третьей степени с максимальной достоверностью аппроксимации линией тренда = 0.95:

$$(E/R) = -13000. \quad (6)$$

На рис. 5 эта корреляция представлена в виде экспериментальных точек кривой 1.

Линия, аппроксимирующая расходование пропан-бутановой смеси по мере изменения условного времени контакта τ (540°C) представляет собой искомую кинетическую кривую. Забегая вперед, можно констатировать, что после получения кинетической модели процесса, корреляция расчетных и экспериментальных величин концентраций пропан-бутановой смеси соответствовала более высокой достоверности аппроксимации ($\eta^2 = 0.97$). На рис. 5 в координатах {концентрация (мас. %) ~ время (условное время контакта τ (540°C)), час г/г} приведены также экспериментальные точки и расчетные кривые основных компонентов реакции.

На следующем этапе анализа была предпринята попытка последовательно описать выше предложенные схемы 1 и 2 двумя системами дифференциальных уравнений. Выбор последовательного анализа двух схем обоснован, прежде всего, упрощением расчетов. Схема 1 неявно включает схему 2, основные процессы которой непосредственно не влияют на оптимизируемые параметры первой схемы. Первоначально, схему 1 описали системой дифференциальных уравнений, составленной из реакций первого порядка. Кинетические константы определяли как параметры оптимизации при получении максимальной достоверности аппроксимации всех экспериментальных значений и расчетных корреляционных кривых (рис. 2–5). Однако, максимальные значения η^2 были получены при изменении порядков некоторых реакций с первого на второй для реакций образования ненасыщенных соединений и смеси метана и этана, что согласуется с литературными данными и ранее полученными результатами [1–7, 14].

Образование незначительного количества неидентифицируемых продуктов ($[x]$), суммарный выход которых не превышает ≤ 6 мас. %, можно моделировать как реакцию первого порядка, поскольку была доказана очень высокая достоверность корреляции массы израсходованного сырья и количества основных продуктов ($\eta^2 = 0.998$, рис. 2)

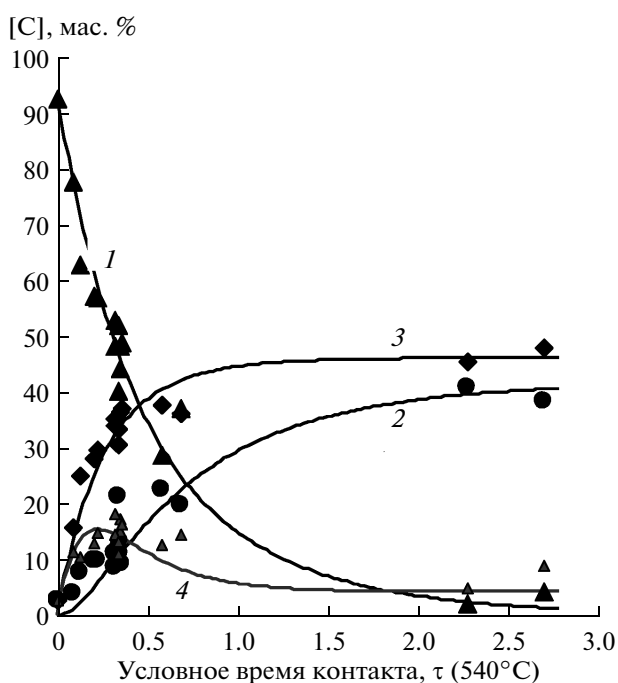


Рис. 5. Экспериментальные точки и расчетные кинетические кривые расходования пропан-бутановой смеси (1), образования ароматических углеводородов (2), суммарного образования метана и этана (3), суммарного образования смеси ароматических и ненасыщенных углеводородов (4) в зависимости от условного времени контакта, пересчитанного по уравнению (5) на температуру 540°C.

Полученная таким образом система дифференциальных уравнений (7)–(12) и соответствующие константы скорости полностью описывают исследуемый процесс ароматизации пропан-бутановой смеси.

$$-d[C_{3,4}]/d\tau = k1[C_{3,4}]^2 + k2[C_{3,4}](\text{аром} + \text{олеф}) + k3[C_{3,4}], \quad (7)$$

$$d[\text{олеф}]/d\tau = k1[C_{3,4}]^2 - k4[\text{олеф}], \quad (8)$$

$$d[C_{1,2}]/d\tau = k2[C_{3,4}](\text{аром} + \text{олеф}), \quad (9)$$

$$d[\text{аром}]/d\tau = k4[\text{олеф}] - k5[\text{аром}], \quad (10)$$

$$d[\text{поли}]/d\tau = k5[\text{аром}], \quad (11)$$

$$d[x]/d\tau = k3[C_{3,4}], \quad (12)$$

где $[C_{1,2}] \equiv [CH_4] + [C_2H_6]$; $[C_{3,4}] \equiv [C_3H_8] + [C_4H_{10}]$; τ — условное время контакта, час г/г;

$[x]$ — неидентифицируемые продукты; [олеф] — концентрация ненасыщенных углеводородов; [аром] — концентрация ароматических углеводородов; [поли] — полициклические продукты (“конденсированная ароматика”).

$$k1 = 0.02 (\text{мас. \% } \tau)^{-1}; k2 = 0.026 (\text{мас. \% } \tau)^{-1};$$

$$k_3 = 0.1 (\tau)^{-1}; k_4 = 5(\tau)^{-1}; k_5 = 0.2 (\tau)^{-1}.$$

На рис. 2–5 приведены экспериментальные точки и соответствующие расчетные кривые, вычисленные именно по полученной кинетической модели.

Выбор системы дифференциальных уравнений, составленной из реакций первого порядка для описания схемы 2, оказался достаточным. Кинетические константы определяли как параметры оптимизации при получении максимальной достоверности аппроксимации всех экспериментальных значений и расчетных корреляционных кривых, представленных на рис. 4. Упрощением для моделирования схемы 2 было использование неизменного значения ранее определенной константы расхода индивидуальными моноядерными ароматическими углеводородами (k_5), и ранее определенной суммы констант образования индивидуальных продуктов:

$$k_4 = (k_{41} + k_{42} + k_{43} + k_{44}) \quad (13)$$

$$\begin{aligned} d[\text{толуол}]/d\tau = \\ = k_{42}[\text{олеф}] - k_{421}[\text{толуол}] - k_5[\text{толуол}] \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} d[\text{ксилолы}]/d\tau = \\ = k_{43}[\text{олеф}] - k_{431}[\text{ксилолы}] - k_5[\text{ксилолы}] \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} d[\text{ТМБ}]/d\tau = \\ = k_{44}[\text{олеф}] - k_{441}[\text{ТМБ}] - k_5[\text{толуол}] \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} d[\text{бензол}]/d\tau = \\ = k_{41}[\text{олеф}] + k_{421}[\text{толуол}] + \\ + k_{431}[\text{ксилолы}] + k_{441}[\text{ТМБ}] - k_5[\text{бензол}] \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} d[\text{поли}]/d\tau = \\ = k_5([\text{бензол}] + [\text{толуол}] + [\text{ксилолы}] + [\text{ТМБ}]), \end{aligned} \quad (18)$$

где [ТМБ] – концентрации триметилбензола, мас. %.

$$k_{41} = 1.4(\tau)^{-1}; k_{42} = 2.8(\tau)^{-1};$$

$$k_{43} = 0.7(\tau)^{-1}; k_{44} = 0.11(\tau)^{-1};$$

$$k_{421} = 0.3(\tau)^{-1}; k_{431} = 1.0 (\tau)^{-1}; k_{441} = 1.0(\tau)^{-1};$$

Система дифференциальных уравнений (14–18) и соответствующие константы скорости полностью описывают корреляционные зависимости рис. 4 с высокой достоверности аппроксимации каждой кривой ($\eta^2 = 0.90–0.95$). Полученные уравнения показывают адекватное описание кинетической модели гетерогенно-каталитической ароматизации технической пропан–бутановой смеси в проточном реакторе в интервале температур 530–640°C. Для анализа процесса при других температурных режимах достаточно пересчитать константы скорости на желаемую температуру, используя уравнение Аррениуса с параметрами уравнения (6).

Таким образом, разработан подход к математическому описанию результатов превращения технического пропана (содержание пропана 80 мас. %) на

разработанном нами катализаторе ZnCrHZSM-5. Выполнен анализ экспериментальных результатов процесса, позволяющий дать его адекватное математическое описание по экспериментальным данным, полученным в условиях невозможности одновременного фиксирования температуры и времени контакта в каждом кинетическом эксперименте. Созданный алгоритм определения кинетических констант на основе обработки массива экспериментальных данных может быть использован для коррекции параметров и установления адекватности модели при переходе от лабораторной к пилотной установке.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках выполнения базовой части государственного задания “Организация проведения научных исследований”, анкета № 1422 и проектной части государственного задания в сфере научной деятельности № 4.306.2014/К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дергачев А.А., Лapidус А.Л. // Рос. хим. журн. (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. 52. № 4. С. 15.
2. Носков А.С., Пармон В.Н. // Газохимия. 2008. № 1. С. 20.
3. Tian M., Zhao T.Q., Chin P.L., Liu B.S., Cheung A.C. // Chem. Physics Letters. 2014. V. 592. P. 36.
4. Кутенов Б.И., Белоусова О.Ю. Ароматизация углеводородов на пентасилсодержащих катализаторах. М.: Химия, 2000.
5. Hagen A., Roessner F. // Catal. Rev.-Sci. Eng. 2000. V. 42. № 4. P. 403.
6. Лapidус А.Л., Дергачев А.А. // Газохимия. 2008. № 11. С. 56.
7. Ечевский Г. // Oil & Gas Journal Russia. 2012. № 3. С. 83.
8. Дедов А.Г., Локтев А.С., Кунашев Л.Х., Карташева М.Н., Богатырев В.С., Моисеев И.И. // Химическая технология. 2002. № 8. С. 15.
9. Дедов А.Г., Локтев А.С., Левченко Д.А., Караваев А.А., Спасивцев Н.А., Пархоменко К.В., Голиков С.Д., Иванов В.К., Ишмурзин А.В., Фомкин А.А., Моисеев И.И. // Химическая технология. 2014. № 5. С. 268.
10. Минько А.А. Статистический анализ в MS Excel. М.: Изд. дом “Вильямс”. 2004. С. 338.
11. Энциклопедия “Математика”. Под ред. Прохорова Ю.М. М.: БРЭ, 2003. С. 75.
12. House J.E. Principles of Chemical Kinetics. Elsevier. 2010. 326 p.
13. Гартман Т.Н., Клаушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов. М.: ИКЦ “Академкнига”, 2008. С. 416.
14. Gartman T.N., Sovetin F.S., Proskuro E.A., Shvets V.F., Kozlovskiy R.A., Suchkov Y.P., Sapunov V.N., Loktev A.S., Levchenko D.A., Dedov A.G. // Chem. Eng. Transactions. 2014. V. 39. P. 1009.