

ВЫБОР КАТАЛИЗАТОРА И УСЛОВИЙ РАБОТЫ ТРУБЧАТОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО РЕАКТОРА

О.А. Тишин¹, Е.В. Климова¹, В.Н. Харитонов¹,
Т.В. Рудакова², В.А. Иванов²

*Кафедра «Технологические машины и оборудование», Волжский
политехнический институт (филиал ГОУ ВПО «Волгоградский
государственный технический университет») (1);
ОАО «Волжский Оргсинтез», г. Волжский (2);
vtm@volpi.ru*

Представлен членом редколлегии профессором Н.Ц. Гагановой

Ключевые слова и фразы: активность катализатора; анилин; морфолин; синтез; температурный режим.

Аннотация: Рассмотрены результаты экспериментальных исследований и вычислительных экспериментов на математических моделях процессов синтеза анилина и морфолина. Предложены технические решения, позволяющие проводить синтез в более мягких температурных условиях и уменьшающие выход побочных продуктов. Разработана методика подбора параметров катализатора для определенного промышленного процесса.

Обозначения

B – производительность процесса, т продукта/год;	s_k – стоимость катализатора, используемого в производстве, р./год;
b_0, b_1 – функции интенсивности теплообмена, m^{-1} ;	s_c – стоимость сырья, израсходованного в производстве, р./год;
b_2 – функция свойств реакционной смеси, $(m^3 \cdot c^\circ C) / Дж$;	$s_{п}$ – стоимость продукта, р./т продукта;
$d_{эkv}$ – эквивалентный диаметр зерна катализатора, м;	$s_э$ – стоимость энергии, полученной/израсходованной в производстве анилина/морфолина, р./год;
f – фактор трения в стационарном слое катализатора;	t, T – температура в трубном пространстве реактора, °C, K;
ΔH_{ij} – тепловой эффект соответствующей реакции, Дж/моль;	$t_{mт}$ – температура в межтрубном пространстве реактора, °C;
L – координата вдоль трубок реактора, м;	X – степень превращения;
l – длина разбавленного слоя катализатора, м;	ξ – коэффициент активности катализатора, $\xi \in [0, \dots, 1]$ $\xi = 1$ соответствует максимальной активности катализатора;
n – количество реагирующих веществ;	$\rho_{см}$ – плотность реакционной смеси, кг/м ³ ;
r_{ij} – скорость изменения количества i -го вещества в зависимости от концентрации j -го вещества, моль/(м ³ ·с);	v – начальная скорость реакционной смеси, м/с.
P – давление в трубном пространстве, Па;	

Вертикальные кожухотрубные аппараты широко используются в химической промышленности в качестве химических реакторов при осуществлении каталитических процессов. В трубном пространстве реактора находится твердый катализатор и движется реакционная смесь, в межтрубном пространстве – теплоноситель. Одним из недостатков такой конструкции является невозможность обеспечения постоянства температуры реагирующей массы как вдоль трубы, так и в поперечном сечении. В лобовой части реактора наблюдается интенсивное изменение температуры. Это изменение тем значительнее, чем выше энергия активации и тепловой эффект реакции. Амплитуда температурного скачка в большей степени определяется и активностью катализатора. Рост температуры приводит к преждевременному выходу катализатора из строя, а также к образованию побочных веществ.

Цель исследования состояла в определении технологических условий, позволяющих обеспечить требуемый температурный режим работы реактора без снижения выхода продукта и увеличения расходных норм по сырью и энергии, и, как следствие, в уменьшении расхода катализатора на тонну выпускаемой продукции и понижении выхода побочных продуктов.

В качестве объектов исследования использованы промышленные реакторы для синтеза анилина и синтеза морфолина. По этим процессам накоплен обширный теоретический и экспериментальный материалы и ведутся постоянные исследования [4–7]. Оба процесса протекают в газовой фазе при атмосферном давлении. Анилин получают восстановлением нитробензола водородом, сырьем для производства морфолина служат диэтиленгликоль, аммиак и водород.

Синтез анилина – процесс с простой кинетикой: в системе идет преимущественно образование основного продукта, а побочные продукты являются результатом нарушения температурного режима и наличия примесей в исходном сырье. Процесс синтеза анилина сильно экзотермический, в ходе которого помимо целевого продукта генерируется побочный – энергия, которую необходимо рекуперировать. Поэтому температурная политика управления этим процессом заставляет, с одной стороны, установить верхний температурный предел, который определяется паспортными данными катализатора и возможностью образования смолистых продуктов, а, с другой стороны, сохранить количество генерируемой в процессе энергии.

Синтез морфолина – процесс со сложной кинетикой. Реакция параллельно-последовательная. Образующийся целевой продукт служит сырьем для образования побочных продуктов. Реакция образования морфолина эндотермическая. Здесь управление температурным режимом имеет цель проводить процесс при такой температуре, которая обеспечивает минимальные затраты сырья и энергии.

Информация об исследуемых объектах была получена в ходе экспериментальных исследований, проводимых в лаборатории, на промышленных объектах с помощью математических моделей реакторов. За основу принята статическая модель, представленная дифференциальными уравнениями материального баланса по каждому веществу (1), теплового баланса по трубному (2) и межтрубному пространствам (3), учтен перепад давления (4):

$$\frac{dX_i}{dL} = \frac{1}{v} \sum_{j=1}^n \xi_{ij} r_{ij}(\bar{X}, t), \quad X_i(0) = X_0, \quad i = 1, 2, \dots, n; \quad (1)$$

$$\frac{dt}{dL} = b_2 \sum_{i,j}^n \Delta H_{ij} \xi_{ij} r_{ij}(\bar{X}, t) - b_0(t - t_{mt}), \quad t(0) = t_0; \quad (2)$$

$$\frac{dt_{mt}}{dL} = b_1(t - t_{mt}), \quad t_{mt}(0) = t_{mt,0}; \quad (3)$$

$$-\frac{dP}{dL} = \frac{4\rho_{cm}v^2 f}{2d_{эКВ}}. \quad (4)$$

Диапазон значений начальной температуры теплоносителя соответствует диапазону, используемому в промышленности. Адекватность моделей подтверждена в предыдущих работах [4–7].

Экспериментальные исследования [4–7], проводимые на объектах, показали, что в обоих случаях в ходе процесса наблюдается интенсивное изменение температуры в лобовой части слоя катализатора. Оно вызвано высокой чувствительностью скорости реакции к температуре и высокой активностью катализатора. При этом, чем выше активность катализатора, тем значительнее эти изменения. Таким образом, необходимо привести в соответствие возможности катализатора по обеспечению скорости процесса и возможности объекта по отводу (подводу) теплоты.

Существует ряд приемов [1–3] с помощью которых можно обеспечить регулирование температурного режима реактора. Для действующего оборудования наиболее подходящим является: снижение исходной концентрации реагента; увеличение расхода реагентов; понижение начальной температуры теплоносителя; использование холостых участков; использование катализатора с пониженной активностью.

Увеличение мольного соотношения реагентов ведет к снижению исходной производительности. Увеличение расходов реагентов может потребовать изменения ряда узлов технологической схемы (газодувки, насосы и т.п.). Нижняя граница температуры теплоносителя зависит от природы химической реакции. Использование холостых участков эффективно в случаях малых значений теплового эффекта образования основного продукта. В случае высокоэкзотермичных реакций легче управлять процессом, когда работает вся поверхность трубы. При понижении активности катализатора используется весь потенциал теплопередачи реактора и происходит распределение выделяющейся энергии реакции по длине трубки. Таким образом, система реактор–реакция стабилизируется.

В работе [1] предложен способ выравнивания температуры в слое катализатора за счет оптимального распределения свойств катализатора по длине трубы реактора. Данный способ не учитывает постепенную дезактивацию катализатора и смещение горячей точки к выходу реактора. А так же тот факт, что реализация загрузки катализатора в трубчатый реактор достаточно трудоемкий процесс, учитывая количество труб. Создание слоев катализатора с разными свойствами значительно увеличит время загрузки. Рассмотрим только равномерное распределение свойств катализатора по длине трубы.

Одним из способов понижения активности катализатора является разбавление его отработанным катализатором. В литературных источниках [1] указано, что моделирование работы разбавленного катализатора сводится к пропорциональному уменьшению предэкспоненциального множителя, экспериментальных подтверждений этому не обнаружено. Была проведена серия экспериментов на лабораторной установке (интегральный реактор). Для исследования выбран процесс восстановления нитробензола, как процесс с простой кинетикой. Слой катализатора разбавляли металлической насадкой в соотношении 1:3. Модельные расчеты и результаты экспериментов хорошо коррелируются, что подтверждает возможность моделирования работы слоя разбавленного катализатора указанным выше способом

$$r_{ij}^*(\bar{X}, t) = \xi r_{ij}(\bar{X}, t).$$

При изменении температурного режима необходимо учитывать, что в некоторых случаях, например, при синтезе анилина, за счет высокого теплового эффекта генерируется большое количество тепла, которое используется на внутренние нужды, в частности для производства пара. В эндотермических процессах, таких как синтез морфолина, необходим дополнительный источник энергии. Поэтому одним из критериев поиска нового технологического решения была оценка потерь энергии в исследуемых технологических процессах. В общем виде экономический критерий оптимальности можно записать следующим образом

$$R(v, \xi, T, T_T, l) = B(v, \xi, T, T_T, l) \left(s_{\text{ц}} - \frac{s_{\text{с}} + s_{\text{к}} \pm s_{\text{э}}}{B(v, \xi, T, T_T, l)} \right) \rightarrow \max$$

при выполнении ограничений на изменение варьируемых параметров в соответствии с технологической схемой действующих процессов

$$\begin{cases} v_{\min} \leq v \leq v_{\max}, & 0 < \xi \leq 1, & T_{\min} \leq T \leq T_{\max}, \\ T_{T \min} \leq T_T \leq T_{T \max}, & l_{\min} \leq l \leq l_{\max}. \end{cases}$$

По результатам вычислительного эксперимента на модели промышленного объекта синтеза анилина выяснили, что уменьшение активности катализатора выравнивает температурный профиль и значительно снижает значение перепада температур в трубном пространстве. Отрицательными последствиями является не полный расход сырья, что компенсируется установкой второго последовательного реактора в случае 4 (рис. 1). В производстве анилина высота слоя катализатора составляет 3,3 м. Так же на 12,5 % уменьшается количество снимаемого тепла, что можно частично компенсировать, понизив температуру теплоносителя.

На рисунке 2 показано уменьшение выхода морфолина при времени пребывания более 6 с. Это говорит о том, что оставшийся участок катализатора работает на расходование целевого продукта. При снижении активности катализатора происходит смещение максимального значения выхода морфолина к выходу реактора, при этом уменьшается количество израсходованного сырья, соответственно и энергии, которая тратилась на образование побочных продуктов. Температурный профиль выравнивается (рис. 3).

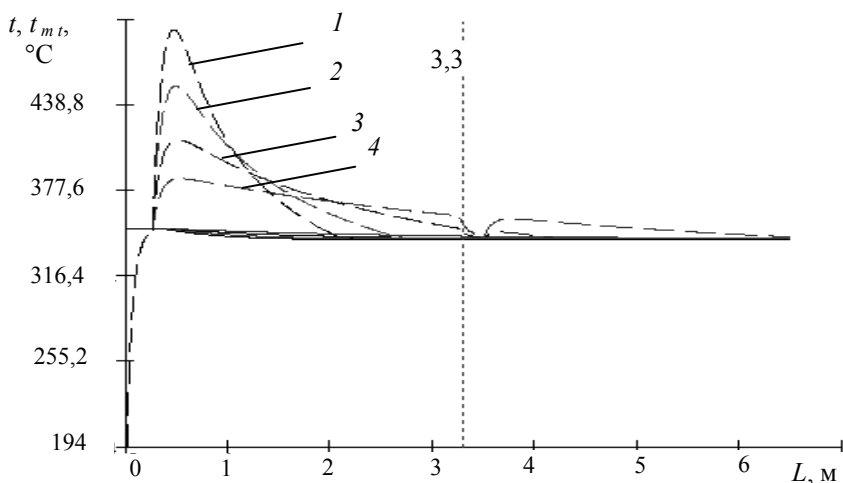


Рис. 1. Влияние активности катализатора на характер протекания процесса синтеза анилина и количество получаемой энергии:
 $1 - \xi = 1; 2 - \xi = 0,75; 3 - \xi = 0,5; 4 - \xi = 0,3$

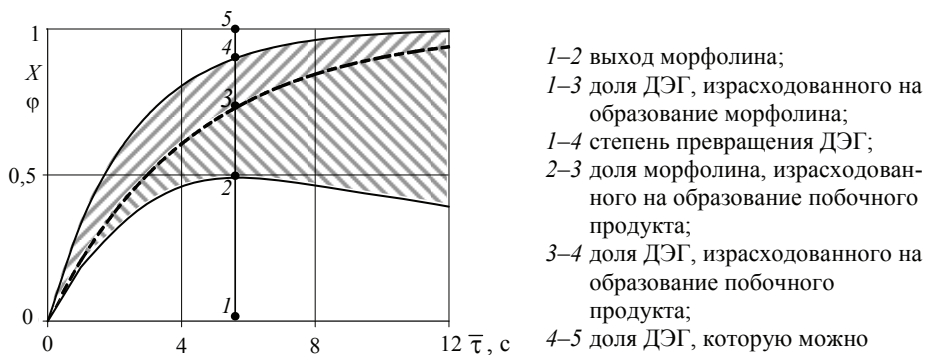


Рис. 2. Распределение затрат диэтиленгликоля (ДЭГ)

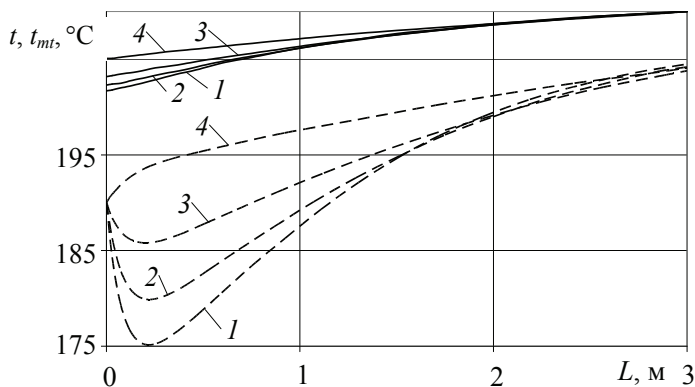


Рис. 3. Влияние активности катализатора на характер протекания процесса синтеза морфолина:
 1 – $\xi = 1$; 2 – $\xi = 0,75$; 3 – $\xi = 0,5$; 4 – $\xi = 0,25$

Результаты экспериментов показали, что и в случае экзотермического процесса (синтез анилина), и при эндотермическом процессе (синтез морфолина) катализаторы очень активны. Это приводит к потере качества продуктов, снижает экономическую эффективность производства. Для этих процессов оптимальные условия работы можно создать при использовании менее активных катализаторов. И чем больше тепловой эффект реакции, тем менее активный катализатор нужно использовать.

Несмотря на снижение активности катализатора, использование двух последовательных реакторов (синтез анилина и морфолина) создает оптимальные условия для получения как анилина, так и морфолина. Для уменьшения активности катализатора в производстве его можно разбавлять неактивными материалами (например, обработанный катализатор, керамика и т.д.). Учет разбавления катализатора оценивался за счет снижения предэкспоненциального множителя и проверен экспериментально. Другой вариант – определив оптимальную активность катализатора для заданного процесса, можно рассчитать необходимое количество активных компонентов на его поверхности и учитывать эту информацию при изготовлении катализатора.

Список литературы

1. Оптимальное распределение свойств катализатора по длине трубчатого реактора / В.С. Балакирев [и др.] // Теорет. основы хим. технологии. – 1974. – Т. 8, № 1. – С. 37–42.
2. Дидушинский, Я. Основы проектирования каталитических реакторов / Я. Дидушинский ; пер. с польск. Т.И. Зеленьяка ; под ред. М.Г. Слинько, Г.С. Яблонского. – М. : Химия, 1972. – 376 с.
3. Левеншпиль, О. Инженерное оформление химических процессов / О. Левеншпиль. – М. : Химия, 1969. – 624 с.
4. Математическое моделирование промышленного процесса синтеза морфолина / О.А. Тишин [и др.] // Вест. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2002. – Т. 8, № 2. – С. 290–294.
5. Модель промышленного реактора синтеза морфолина с учетом изменения активности катализатора / О.А. Тишин [и др.] // Математические методы в технике и технологиях : сб. тр. XIX междунар. науч. конф. В 10-ти т. Т. 9. Секция 10 / Воронеж. гос. технол. акад. – Воронеж, 2006. – С. 5–7.
6. Evaluation of Technological Factors Influence on the Efficiency of the Reactor's Operation of Aniline Synthesis / O. Tishin [and others] // 18th International Congress of Chemical and Process Engineering. 24–28 August 2008. – Praha. – 2008. – P. 141.
7. Моделирование промышленного процесса синтеза анилина / О.А. Тишин [и др.] // Изв. Волг. гос. техн. ун-та. Реология, процессы и аппараты химической технологии : межвузовский сб. науч. статей. – 2009. – № 1(49). – С. 32–35.

Selection of Catalyst and Operating Conditions of Tubular Catalytic Reactor

O.A. Tishin¹, E.V. Klimova¹, V.N. Kharitonov¹, T.V. Rudakova², V.A. Ivanov²

*Department "Process Machinery and Equipments", Volzhsky Teacher's Training
Institute (Affiliate) Volzhsky State Technical University (1),
OAO "Volzhsky Orgsyntes", Volzhsky (2);
vtm@volpi.ru*

Key words and phrases: aniline; catalyst activity; morpholine; syntheses; temperature mode.

Abstract: The paper presents the results of experimental research and computing experiments on the basis of mathematics models of aniline and morpholine syntheses. Technical solutions to the synthesis under milder temperature conditions and reducing the yield of by-products are proposed. The technique of catalyst parameters selection for a specific industrial process is developed.

Auswahl des Katalysators und der Bedingungen der Arbeit des röhren katalytischen Reaktors

Zusammenfassung: In der Arbeit sind die Resultate der experimentellen Untersuchungen und der Berechnungsexperimenten auf den mechanischen Modellen der Prozesse der Synthese des Anilines und des Morpholines betrachtet. Es sind die

technischen Lösungen, die die Synthese bei den weicheren Temperaturbedingungen durchzuführen erlauben, vorgeschlagen. Es ist die Methodik der Wahl der Parameter des Katalysators für das bestimmten Industrieprozesses erarbeitet.

Le choix d'un catalyseur et des conditions du travail de la chambre de catalyse tubuleuse

Résumé: Les résultats des recherches expérimentales et des expériences calculatifs à la base des modèles mathématiques des processus de la synthèse d'aniline et de morpholine sont considérés dans ce travail. Les solutions techniques permettant de faire la synthèse dans les conditions de température plus douces et réduisant le rendement des sous-produits sont proposées. La méthode de la sélection des paramètres du catalyseur pour un processus industriel spécifié est développée.

Авторы: *Тишин Олег Александрович* – доктор технических наук, профессор заведующий кафедрой «Технологические машины и оборудование»; *Климова Елена Владимировна* – аспирант кафедры «Технологические машины и оборудование»; *Харитонов Владимир Николаевич* – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры «Технологические машины и оборудование», ВПИ (филиал ГОУ ВПО «ВолгГТУ»); *Рудакова Татьяна Валентиновна* – кандидат технических наук, заместитель генерального директора ОАО «Волжский Оргсинтез»; *Иванов Владимир Анатольевич* – начальник производственно-технического отдела ОАО «Волжский Оргсинтез», г. Волжск.

Рецензент: *Голованчиков Александр Борисович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Процессы и аппараты химических производств», ГОУ ВПО «ВолгГТУ», г. Волгоград.
