

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОЦЕССА СИНТЕЗА МОРФОЛИНА

О.А. Тишин¹, Е.К. Белоусов², В.Н. Харитонов¹, М.К. Старовойтов²,
А.Ф. Качегин², Т.В. Рудакова², Ю.Д. Батрин²

*Волжский политехнический институт ВолгГТУ (1);
ОАО «Волжский оргсинтез», г. Волжский (2)*

Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым

Ключевые слова и фразы: кинетические константы; никелевый катализатор; реакция первого порядка; синтез морфолина; трубчатый реактор.

Аннотация. Предложена модельная схема химических процессов, протекающих при синтезе морфолина, и решена соответствующая ей система кинетических уравнений. С ее помощью обработаны результаты лабораторных исследований и определены значения кинетических констант. Результаты обработки положены в основу математической модели промышленного реактора для синтеза морфолина. Модель использована для проведения математического эксперимента, а его результаты – для повышения эффективности работы промышленного реактора.

Обозначения

$d_c, d_{\text{мтр}}, d_{\text{тр}}$ – эквивалентный диаметр частицы, межтрубного пространства и диаметр трубы, м;

C_A, C_P, C_S, C_D – концентрация ДЭГ, морфолина и побочных продуктов в потоке, кмоль/м³;

C_{A0}, t_0, t_{m0} – начальная концентрация ДЭГ, температура в газе и температура теплоносителя;

c_k – масштабный множитель;

c_p, c_{pm} – удельная теплоемкость газовой смеси и теплоносителя, Дж/(кг·К);

E_1, E_2, E_3 – энергия активации, кДж/моль;

k_{01}, k_{02}, k_{03} – предэкспоненциальный множитель, с⁻¹;

k_1, k_2, k_3 – константа скорости химической реакции, с⁻¹;

K_t – коэффициент теплопередачи, Вт/(м²·К);

$k_{\Sigma} = k_1 + k_3$ – суммарная константа скорости химической реакции, с⁻¹;

L – длина трубки реактора, м;

M – молекулярная масса, кг/моль;

n – количество труб;

R – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль·К);

t, T – температура, °С; °К;

v_0 – скорость газовой смеси на полное сечение трубного пространства при нормальных условиях, м/с;

v_m – скорость теплоносителя, м/с;

x_A – степень превращения ДЭГ;

$\alpha_r, \alpha_{хл}$ – коэффициент теплоотдачи со стороны газовой фазы и теплоносителя, Вт/(м²·К);

ΔH – тепловой эффект реакции, Дж/моль;

$\delta_{ст}$ – толщина стенки трубы, м;

$\epsilon_{пр}, \epsilon_{лаб}$ – пористость слоя катализатора в лабораторном и промышленном реакторах;

$\lambda_{ст}$ – коэффициент теплопроводности материала стенки, Вт/(м·К);

μ – динамический коэффициент вязкости газовой смеси, Па·с;

ρ_0, ρ_m – плотность реакционной смеси при нормальных условиях и плотность теплоносителя, кг/м³;

$\bar{\tau}$ – среднее время пребывания, с;

ψ – выход морфолина.

Морфолин – один из важнейших продуктов органической химии, применяющийся в синтезе физиологически активных веществ, ингибиторов коррозии, резиновых ускорителей, а также в качестве растворителя натуральных и синтетических смол и резин, сырья для производства оптических осветлителей для целлюлозно-бумажной промышленности и т. д. В настоящее время основным экстрагентом аренов из катализаторов риформинга является диэтиленгликоль (ДЭГ). Добавка к нему морфолина и его

производных повышает эффективность ДЭГ при экстракции ароматических углеводородов из катализаторов риформинга [1]. Смеси с морфолином и N-формилморфолином, получаемым из морфолина и формамида, обладают высокой селективностью как экстрагенты и позволяют снизить температуру процесса экстракции.

На ОАО «Волжский оргсинтез» реализован промышленный процесс синтеза морфолина из ДЭГ и аммиака в присутствии водорода в паровой фазе при температуре 200-250 °С и атмосферном давлении на никель содержащем катализаторе [2]. Промышленный реактор для синтеза морфолина представляет собой кожухотрубчатый вертикальный аппарат (рис. 1) с диаметром корпуса 2800×20 мм. Трубный пучок состоит из 1353 шт. Диаметр труб 56×3,5 мм, длина 3000 мм. Над верхней трубной решеткой расположено распределительное устройство, назначение которого состоит в равномерном распределении парогазовой смеси по поперечному сечению аппарата. Внутреннее пространство труб заполнено катализатором. Катализатор представляет собой цилиндрические гранулы. В межтрубном пространстве установлены сегментные перегородки с центральным углом 240 градусов. В межтрубном пространстве циркулирует высокотемпературный органический теплоноситель (ВОТ), обеспечивающий поддержание температурного режима синтеза.

Схема включения аппарата в технологическую цепочку представлена на рис. 2. Перед началом синтеза ДЭГ подают в испаритель 1, а аммиак и водород смешивают в смесителе 4. После чего подготовленная смесь поступает в контактный аппарат 2 с

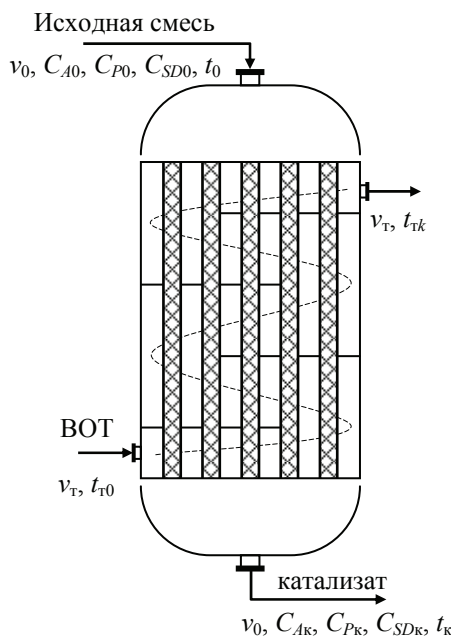


Рис. 1 Схема реактора

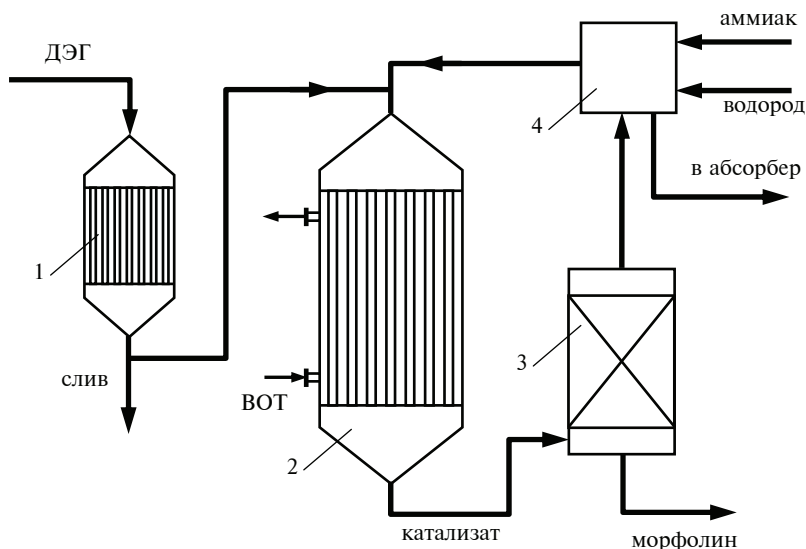


Рис. 2 Технологическая схема синтеза морфолина:
1 – испаритель; 2 – трубчатый контактный аппарат;
3 – колонна парциальной конденсации; 4 – смеситель

температурой 190-250 °С, где происходит процесс синтеза морфолина при температуре 190-215 °С. Катализат из контактного аппарата поступает в колонну парциальной конденсации 3, где происходит отделение продуктов синтеза морфолина, а непрореагировавшая парогазовая смесь возвращается по циркуляционному контуру в аппарат 2.

Успешная эксплуатация оборудования возможна только при наличии достоверных сведений о влиянии геометрических размеров и технологических параметров на показатели эффективности функционирования реактора. Настоящая работа является продолжением исследований по моделированию каталитических реакторов, проводимых в ВПИ и ОАО «Волжский оргсинтез» [3, 4]. Математическое моделирование процесса позволяет с минимальными затратами получить эту информацию. Для этого необходимо иметь сведения о механизме и кинетических закономерностях процесса. Однако имеющихся в настоящее время в литературе сведений для этого недостаточно.

В соответствии с современными представлениями [5 – 7] считается, что образование морфолина идет двумя стадиями. Первая стадия аминирования ДЭГ с образованием промежуточных продуктов и вторая - циклизации с образованием морфолина, кроме того, из ДЭГ и морфолина образуются побочные продукты. Также известно, что стадии аминирования и циклизации в условиях избытка аммиака протекают по реакции первого порядка, а также что лимитирующей является стадия аминирования, так как скорость аминирования на 1-2 порядка ниже скорости циклизации. Порядок реакции образования из ДЭГ и морфолина побочных продуктов мы предположительно приняли первым. В связи с этим схему процесса синтеза морфолина можно представить в следующем виде [8]:



где A – ДЭГ ($C_4H_{10}O_y$); P – морфолин (C_4H_9NO); S – побочные продукты, образованные из морфолина; D – побочные продукты, образованные из ДЭГ.

Тогда система кинетических уравнений, описывающая протекание процесса в кинетической области, примет вид:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -(k_1 + k_y)C_A; \quad (3)$$

$$\frac{dC_P}{d\tau} = k_1C_A - k_2C_P; \quad (4)$$

$$\frac{dC_S}{d\tau} = k_2C_P; \quad (5)$$

$$\frac{dC_D}{d\tau} = k_yC_A. \quad (6)$$

Решение системы дифференциальных уравнений (3) – (6) при начальных условиях $\tau = 0$; $C_A = C_{A_0}$; $C_P = C_D = C_S = 0$ имеет вид:

$$x_A = 1 - e^{-k_\Sigma \tau}, \quad (7)$$

$$\psi = \frac{k_1}{k_2 - k_\Sigma} \left[e^{-k_\Sigma \tau} - e^{-k_2 \tau} \right]. \quad (8)$$

Уравнения (7), (8) использовались для расчета констант скоростей химических реакций синтеза морфолина по экспериментальным данным, которые были получены

в ходе лабораторных исследований авторами [7] (рис. 3). Полученные константы имеют значения: $k_{01} = 6,264 \cdot 10^2, \text{ c}^{-1}$; $k_{02} = 1,987 \cdot 10^{11}, \text{ c}^{-1}$; $k_{0y} = 4,725 \cdot 10^2, \text{ c}^{-1}$; $E_1/R = E_y/R = 814,8 \text{ град}$; $E_2/R = 1401,6 \text{ град}$, использовали для проверки адекватности системы кинетических уравнений (7), (8) по экспериментальным данным, полученным в изотермических условиях (рис. 4). Как видно из графика, результаты расчета совпадают с экспериментальными значениями степени превращения ДЭГ и выхода морфолина в исследуемом диапазоне изменения нагрузки. Полученные результаты свидетельствуют о правильности предположений, принятых при выводе уравнений (7), (8), и адекватности кинетической модели, что позволяет использовать математическую модель кинетики для разработки модели промышленного реактора.

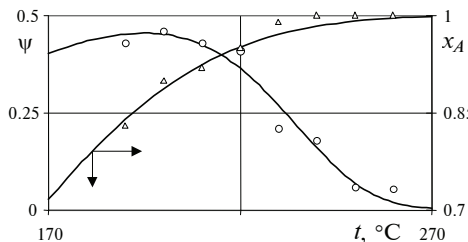


Рис. 3 Зависимость выход морфолина и степени превращения ДЭГ от температуры (при $\bar{\tau} = 6, \text{ y c}$)

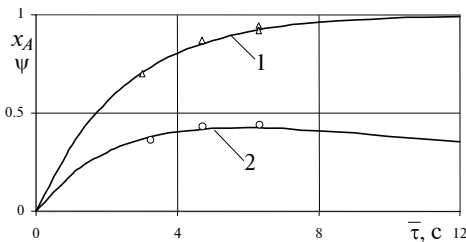


Рис. 4 Зависимость степени превращения ДЭГ (1) и выход морфолина (2) от времени (при $t = 210 \text{ °C}$): Δ, \circ – эксперимент [7]; сплошные линии – расчет по (7), (8)

Полученные значения констант скоростей, а также кинетическая модель положены в основу математической модели реактора. Для описания гидродинамической структуры потока принята модель идеального вытеснения, что допустимо для слоя катализатора при выполнении условия $l/d_t > 100$ [9].

Математическая модель реактора синтеза морфолина содержит уравнения, определяющие убыль ДЭГ, образование морфолина и побочных продуктов, изменение температуры газовой смеси в реакционном пространстве и ВОТ в межтрубном пространстве. Эти дифференциальные уравнения дополняются алгебраическими уравнениями для расчета теплофизических свойств газовой смеси, коэффициентов теплоотдачи от стенки трубы к газовой смеси, от теплоносителя к стенке трубки.

Система уравнений математической модели промышленного реактора синтеза, работающего в стационарных условиях, имеет вид:

изменение степени превращения ДЭГ

$$\frac{dx_A}{d\ell} = \frac{\varepsilon_{\text{CP}} T_0 c_k}{v_0 T} k_{\Sigma} (1 - x_A); \quad (9)$$

изменение выхода морфолина

$$\frac{d\Psi}{d\ell} = \frac{\varepsilon_{\text{CP}} T_0 c_k}{v_0 T} [k_1 (1 - x_A) - k_2 \Psi]; \quad (10)$$

изменение температуры реагирующей смеси вдоль трубы, обусловленное поглощением тепла в ходе образования морфолина и подводом тепла через поверхность трубы от циркулирующей в межтрубном пространстве теплоносителя

$$\frac{dt}{d\ell} = \frac{\varepsilon_{\text{CP}}}{v_0 \rho_0 c_p} \left\{ -c_k C_{A0} [(\Delta H_1 k_1 + \Delta H_y k_y)(1 - x_A) + \Delta H_2 k_2 \Psi] + \frac{4K_t}{d_{2p}} (t_m - t) \right\}; \quad (11)$$

изменение температуры теплоносителя в межтрубном пространстве

$$\frac{dt_m}{d\ell} = -\frac{K_t d_{2p} n}{v_m \rho_m c_{pm} d_{M2p}^2} (t_m - t), \quad (12)$$

где $c_k = \frac{\varepsilon_{Cp} (1 - \varepsilon_{Cp})}{\varepsilon_{лаб} (1 - \varepsilon_{лаб})}$.

Начальные условия:

$$\text{при } \ell = 0, \quad x_A = \psi = 0, \quad t = t_0, \quad (13)$$

$$\ell = L, \quad t_m = t_{m0}. \quad (14)$$

Коэффициент теплоотдачи от стенки трубы к реагирующей массе рассчитывался по уравнению [11]:

$$Nu = 0,81 \gamma \exp(-6d_q / d_{2p}) Re^{0,9}. \quad (15)$$

Значение числа Рейнольдса определялось по действительной скорости течения газовой смеси в трубном пространстве:

$$Re = \frac{v_0 \rho_0 d_q}{\mu \varepsilon_{Cp}}. \quad (16)$$

Коэффициент теплоотдачи от стенки трубы к жидкости, циркулирующей в межтрубном пространстве, рассчитывался по уравнению [11]:

$$Nu = 0,71 Re^{0,5} Pr^{0,96}. \quad (17)$$

Теплофизические свойства газовой смеси рассчитывались по известным соотношениям [10]. Система уравнений (9) – (17) представляет математическую модель промышленного реактора для стационарного режима работы.

С целью проверки адекватности математической модели процесса синтеза морфолина проведено сопоставление результатов промышленного эксперимента с результатами расчета по приведенной выше модели. Из представленного на рис. 5 сопоставления видно, что имеет место хорошее совпадение результатов расчета и экспериментов.

Результаты работы использованы для оценки влияния различных технологических параметров на выходные характеристики работы реактора и для определения условий, обеспечивающих высокий выход продукта в промышленном процессе синтеза на ОАО «Волжский оргсинтез».

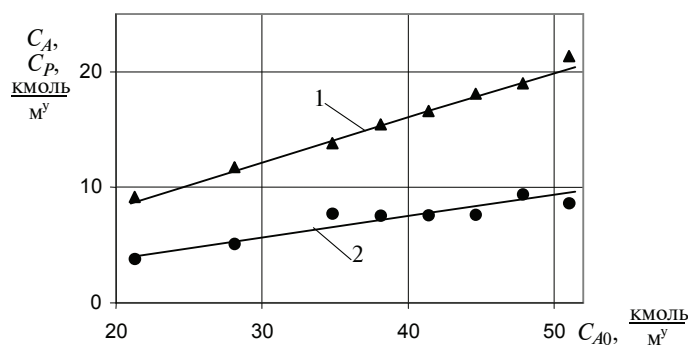


Рис. 5 Зависимость конечной концентрации морфолина (1) и ДЭГ (2) от начальной концентрации ДЭГ при $t_p = 260$ °С и $v_0 = 0,28$ м/с: \blacktriangle, \bullet – промышленный эксперимент; сплошная линия – расчет по модели

Список литературы

1. Марусина Н.Б., Гайле А.А., Семенов Л.В. // ЖПХ. - 1995. Т.68, № 7. – С. 1084.
2. А. с. 175512, СССР, МКИ Каталитический способ получения морфолина / Добровольский С.В., Кронич И.Г. и др. (СССР) // Открытия, Изобретения. – № 20, – 1965. – С. 10.
3. Моделирование процесса синтеза цианистого водорода / Качегин А.Ф., Тишин О.А., Рябчук Г.В., Рудакова Т.В. // Вестник ТГТУ. – 1999. – Тамбов, 1999. – Т.5, № 1. – С. 95-101.
4. Оценка влияния технологических факторов на эффективность работы реактора синтеза N,N-метилфениламина / Тишин О.А., Белоусов Е.К., Харитонов В.Н., Батрин Ю.Д., Рудакова Т.В., Старовойтов М.К. // Вестник ТГТУ. – 2001. – Т.7, № 3. – С. 431 – 439.
5. Кронич И.Г., Добровольский С.В., Николаев Ю.Т. и др. // Хим. пром-сть. - 1982. - №11. – С. 653.
6. Добровольский С.В., Кронич И.Г., Николаев Ю.Т. и др. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. - 1969. - № 14. – С. 589.
7. Утробин Н.П., Исаев О.В., Молодцова В.И., Сизов С.Ю. // ЖПХ. - 1983. - Т.56, № 8. – С. 1921.
8. Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов. – М.: Химия, 1969. – 624 с.
9. Дидушинский Я. Основы проектирования каталитических реакторов / Пер. с польск. Т.И. Зеленька. – М.: Химия, 1972. – 376 с.
10. Перри Дж. Справочник инженера – химика. / Пер. с англ. под ред. Н.М. Жаворонкова и П.Г. Романкова. Т.1. – Л.: Химия, 1969. – 640 с.
11. Кутателадзе С.С. Теплопередача и гидродинамическое сопротивление: Справочное пособие. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 367 с.

Mathematical Modeling of Industrial Process of Morpholine Synthesis

O.A. Tishin, E.K. Belousov, V.N. Kharitonov, M.K. Starovoitov, A.F. Kachegin,
T.V. Rudakova, Yu.D. Batrin

*Volzhsky Polytechnical Institute VolgSTU (1),
“Volzhsky Orgsynthesis” PLC, Volzhsky (2)*

Key words and phrases: kinetic constants; nickel catalyst; first order reaction; morpholine synthesis; pipe still reactor.

Abstract: Model scheme of chemical processes, taking place under morpholine synthesis is offered and corresponding system of kinetic equations is solved. The results of lab research are processed with its help and the values of kinetic constants are determined. The results of processing form the basis of mathematical model of industrial reactor of morpholine synthesis. Model is used for conducting mathematical experiment and its results – for improving the efficiency of reactor's work.

Mathematische Modellierung des Produktionsprozesses der Morpholinsynthese

Zusammenfassung: Es ist das Modellschema der chemischen Prozesse, die bei der Morpholinsynthese durchlaufen, vorgeschlagen. Es ist das entsprechende System der kinetischen Gleichungen gelöst. Mit Hilfe dieses Systems sind die Ergebnisse der Laboruntersuchungen bearbeitet und die Bedeutungen von kinetischen Konstanten bestimmt. Die Erzeugnisse der Bearbeitung sind zu Grunde des mathematischen Modells des

industriellen Raektors für die Morpholinsynthese gelegt. Das Modell ist für die Durchführung des mathematischen Experiments benutzt. Und seine Ergebnisse sind für die Erhöhung der Effektivität der Reaktorarbeit angewandt.

Modélage mathématique du processus industriel de la synthèse du morpholyne

Résumé: On a proposé le schéma du modélage des processus chimiques qui se font pendant la synthèse du morpholyne et l'on a résolu le système correspondant des équations cinétiques. A l'aide de celui-ci on a traité les résultats des études de laboratoire et l'on a défini les significations des constantes cinétiques. Les résultats du traitement sont mis à la base du modèle mathématique du réacteur industriel pour la synthèse du morpholyne. Le modèle est utilisé pour l'exécution de l'expérience mathématique et ses résultats – pour l'augmentation de l'efficacité du fonctionnement du réacteur.
