

Алиев Солтан Аскерали оглы,

канд. хим. наук, доцент,

Бабаев Рауф Камиль оглы,

канд. техн. наук, доцент,

Азербайджанский государственный университет

нефти и промышленности,

г. Баку, Азербайджанская Республика

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ПРЯМОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНА В ОКИСЬ ЭТИЛЕНА

В данной работе представлены результаты анализа кинетической модели процесса прямого каталитического окисления этилена в окись этилена в движущемся потоке серебряного катализатора. Вычислены кинетические параметры по всем маршрутам реакций методом «оврагов» и проверена адекватность кинетической модели.

Ключевые слова: кинетическая модель, окисления этилена, катализатор, адекватность модели, кинетические параметры

Soltan A. Aliyev,

PhD in chemistry, Associate Professor,

Department of Petrochemical technology and industrial ecology,

Rauf K. Babayev,

PhD in technical, Associate Professor,

Department of Petrochemical technology and industrial ecology,

Azerbaijan State Oil and Industrial University,

Baku, Azerbaijan Republic

MATHEMATICAL MODEL OF THE KINETICS OF THE PROCESS OF DIRECT CATALYTIC OXIDATION OF ETHYLENE TO ETHYLENE OXIDE

This paper presents the results of the analysis of the kinetic model of the process of direct catalytic oxidation of ethylene to ethylene oxide in a moving stream of silver catalyst. The kinetic parameters were calculated for all reaction paths using the «ravine» method and the adequacy of the kinetic model was checked.

Keywords: kinetic model, ethylene oxidation, catalyst, model adequacy, kinetic parameters

При разработке теоретических основ химико-технологических процессов и проектировании современных промышленных систем одним из важных и необходимых этапов является наличие математической модели процесса, которая позволяет в значительной степени оптимизировать процесс, выбрать оптимальный вариант реакционного устройства, рационально решить вопросы автоматизации, управления технологическими процессами. Успешное решение вышеуказанной задачи в свою очередь способствует резкому повышению технико-экономических показателей процесса в целом [1-2].

В связи с этим, построение математической модели процессов, подлежащих промышленной реализации, является одной из важных задач.

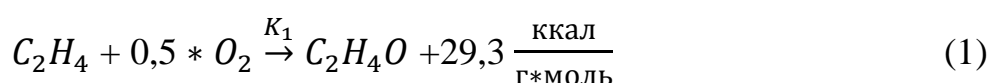
Для решения вышеуказанной задачи авторами были проведены специальные исследования по изучению закономерностей реакций прямого окисления этилена в окись этилена на серебряном катализаторе. Были проведены серии опытов по определению значений основных кинетических констант в зависимости от изменения параметров и технологического режима процесса.

Основой для разработки математической модели является кинетическая модель процесса – совокупность уравнений, характеризующих зависимость скоростей реакции по всем маршрутам от концентрации реагирующих веществ, температуры и давления во всей области практической реализации [3].

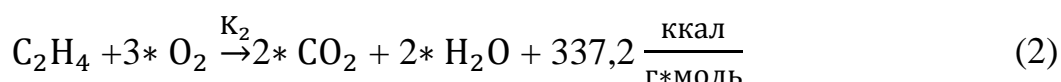
В настоящей работе представлены результаты анализа кинетической модели процесса прямого каталитического окисления этилена в окись этилена в движущемся потоке серебряного катализатора.

На основании экспериментальных данных, полученных при изучении закономерностей протекания реакции прямого каталитического окисления этилена в окись этилена, было установлено, что в области температур $T = 240-320^{\circ}\text{C}$, реакция окисления этилена в окись этилена на серебряном катализаторе протекает в основном в двух направлениях:

1) окисление этилена в окись этилена

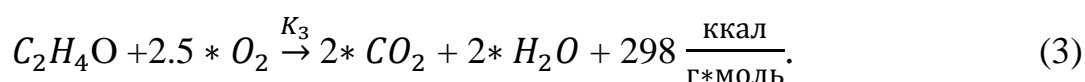


2) окисление этилена в двуокись углерода и воду



Этому факту также способствовала возможность быстрого вывода контактных газов из реакционной зоны.

При значительном повышении температуры реакции (выше 320°C), наблюдалась третья последовательная реакция окисления окиси этилена в двуокись углерода и воду:



Исследование кинетики процесса прямого каталитического окисления этилена в окись этилена проводилось в лабораторном реакторе проточного типа в интервале температур $T = 240-320^{\circ}\text{C}$, времени контакта $\tau = 0,45-2,0$ сек. Концентрация этилена в смеси с воздухом менялась $C_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1-5\%_{\text{об.}}$, при изменении концентрации катализатора в движущемся потоке $\rho = 110-170$ кг/м³. Концентрация кислорода менялась в пределах $C_{\text{O}_2} = 19,9-20,8\%_{\text{об.}}$.

Экспериментальные кинетические данные приводятся в Таблице 1, где даны зависимости состава контактных газов от температуры реакции

Таблица 1 – Экспериментальные данные окисления этилена в окись этилена в проточном реакторе на серебряном катализаторе

Температура реакции, °K/°C	533/260			563/290			593/320		
Время контакта, сек	0,45	0,70	1,0	0,45	0,7	1,0	0,45	0,1	1,0
Концентрация, % _{об.}									
C_1	2,5	2,29	2,0	2,24	1,89	1,44	1,81	1,25	0,72
C_2	0,31	0,48	0,66	0,51	0,77	1,04	0,77	1,13	1,46
C_5	0,28	0,44	0,61	0,50	0,76	1,04	0,82	1,22	1,60
C_4	19,5	19,2	18,8	19,0	18,5	18,0	18,4	17,6	16,9

Экспериментально было установлено, что для реакционного устройства с восходящим потоком, в отличие от реакторов идеального перемешивания, характерно практическое отсутствие смешения вещества в направлении, обратном движению потока. Время пребывания в системе всех частиц одинаково и равно отношению объема системы к объемному расходу газового потока.

Также было установлено, что процесс прямого каталитического окисления этилена в окись этилена на серебряном катализаторе протекает в кинетической области. Кроме того, турбулизация потоков и незначительное время контактирования также в значительной степени препятствует протеканию реакции в диффузионной области. Изменение диаметра гранул катализатора в процессе реакции не оказывало существенного влияния на выход целевого продукта и находилось в пределах области измерения погрешности эксперимента.

В связи с вышеизложенным, значением диффузионного эффекта можно пренебречь.

Опыты, поставленные для изучения влияния концентрации каждого компонента реакционной смеси, показали, что выход первичных продуктов

окисления при изменении концентрации этилена и кислорода меняется в различной степени.

В результате анализа экспериментальных данных и теоретических представлений процесса, были выведены следующие кинетические уравнения скоростей реакций с дробным порядком с учетом стехиометрического базиса коэффициентов:

$$-\frac{dC_1}{d\tau} = K_1 * C_1^{0,45} * C_4^{0,55} + K_2 C_1^{0,3} * C_4^{1,1} \quad (4)$$

$$\frac{dC_2}{d\tau} = K_1 * C_1^{0,45} * C_4^{0,55} - K_2 * C_2 \quad (5)$$

$$\frac{dC_3}{d\tau} = 2K_2 * C_1^{0,3} * C_4^{1,1} + 2K_3 C_2 \quad (6)$$

$$-\frac{dC_4}{d\tau} = 0.5K_1 * C_1^{0,45} * C_4^{0,55} + K_2 C_1^{0,3} * C_4^{1,1} + 2.5K_3 * C_2, \quad (7)$$

где:

$C_1 = 3\%_{об.}$ – концентрация этилена,

$C_2 = 0$ – концентрация окиси этилена,

$C_3 = 0$ – концентрация двуокиси углерода,

$C_4 = 20,4\%_{об.}$ – концентрация кислорода в воздухе.

При составлении модели кинетики процесса возникает задача нахождения неизвестных констант скоростей (K_i), входящих в уравнения, описывающие кинетические закономерности процесса. Расчет констант скоростей проводился с использованием алгоритма «овражного» поиска.

Предполагая, что температурная зависимость констант скоростей реакции подчиняется закону Аррениуса, находились значения энергий активаций (E_i) и предэкспоненциальные множители (K_{0i}), методом наименьших квадратов.

Найденные кинетические параметры процесса окисления этилена в окись этилена приведены в Таблице 2.

Таблица 2 – Кинетические параметры процесса окисления этилена в окись этилена

T	$K_{10} \cdot 10^4$	$K_{20} \cdot 10^4$	$K_{30} \cdot 10^4$	E_1 Ккал/моль	E_2 Ккал/моль	E_3 Ккал/моль
533	1,857	0,674	0,992	10,404	11,890	29,144
563	1,857	0,674	0,992	10,404	11,890	29,144
593	1,857	0,674	0,992	10,404	11,890	29,144

Компьютерные исследования математической модели кинетики показали, что кинетическая модель, представленная на основе выбранной схемы механизма реакций, при найденных значениях констант скоростей удовлетворительно описывает процесс.

Адекватность выбранной модели проверялось путём минимизации отклонения суммы квадрата разности экспериментальных и расчетных величин по формуле:

$$F = \min \sum_i^4 \sum_j^m \alpha_{ij} \left(\frac{C_{ij}^{\exists} - C_{ij}^{\rho}}{C_{ij}^{\exists}} \right)^2 \quad (8)$$

Средние относительные погрешности концентраций $\Phi_1(\tau)$ по каждому продукту не превышали 10%.

$$\Phi_i(\tau) = \sum_j^m \left(\frac{C_{ij}^{\exists} - C_{ij}^{\rho}}{C_{ij}^{\exists}} \right) * 100 \quad I = 1, 2, \dots, 4 \quad (9)$$

На основании теоретических и экспериментальных данных было отмечено, что процесс прямого каталитического окисления этилена в окись этилена на серебряном катализаторе всегда протекает по двум независимым направлениям: прямое окисление этилена в углекислый газ и образование окиси этилена, а также наблюдалась третья последовательная реакция окисления окиси этилена в углекислый газ и воду.

Вследствие большой величины энергии активации двух рассматриваемых стадий (E_2 , E_3), их относительное значение резко изменяется с ростом

температуры: чем выше последняя, тем большую роль играет окись этилена в образовании углекислого газа.

Выводы.

1. На основании экспериментальных данных была получена формальная кинетическая схема, выведены кинетические уравнения модели процесса прямого каталитического окисления этилена в окись этилена на серебряном катализаторе.

2. Составлена кинетическая модель процесса в виде системы дифференциальных уравнений. Вычислены кинетические параметры по всем маршрутам реакций методом «оврагов».

3. Проверена адекватность кинетической модели путём минимизации суммы квадратов отклонений экспериментальных и рассчитанных на модели значений концентраций продуктов реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чесноков Б.Б., Колобашкин В.С., Стуль Б.Я. и др. Математическое моделирование и экспериментальное исследование реактора синтеза окиси этилена с мелкопористым катализатором // *Химическая промышленность*. – 1990. – № 8. – С. 457.

2. Талаева И.Г., Чесноков Б.Б. и др., Кинетика реакции окисления этилена в окись этилена при газовом промотировании серебряного катализатора // *Труды 3 Всесоюзной конференции по кинетике химических реакций*. – Калинин, 1980. – Т. 2. – С. 441-447.

3. Виноградов Н.В., Тузова О.Л., Виноградов В.В. Опытное получение окиси этилена с использованием катализатора поверхностного типа на основе лидита Кыргызстана // *Успехи современной науки*. – 2017. – №1, т.5. – С. 201-204.