

УДК 66:65.015.715

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДИМЕРИЗАЦИИ МЕТАНА

А.Р.Сафаров, А.М.Алиев, Ф.В.Алиев

Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Ф.Нагиева
AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 113; e-mail: agil_s@mail.ru

В настоящей работе приведены результаты теоретической оптимизации процесса окислительной димеризации метана (ОДМ). На основе уравнения кинетики определены оптимальные условия проведения процесса и осуществлен выбор оптимального типа реактора. Определены температурные зависимости теплового эффекта каждой реакции, а также теплоемкостей веществ, принимающих участие в процессе. Разработана полная математическая модель данного процесса.

Ключевые слова: димеризация метана, ацетилен, теоретическая оптимизация, математическое описание, тепловой баланс, тепловые эффекты.

На основе природного цеолита – клиноптилолита ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10.8$) Айдагского месторождения Азербайджана, содержащий (в мас. %): $\text{Li}^+-7.0$; $\text{Mg}^{2+}-8.0$; $\text{Ca}^{2+}-8.0$, нами были изучены кинетические закономерности окислительного превращения метана в этилен и ацетилен и на их основе разработана кинетическая модель процесса [1].

Исследование процесса показало, что при проведении его в одном кварцевом изотермическом реакторе невозможно получить сразу оба целевых продукта: этилен и ацетилен из-за высоких температур, сильной экзотермичности протекающих реакций и в связи с этим взрывоопасности смеси CH_4+O_2 . В свободном объеме одного реактора при температуре 800°C образуется только этилен в процессе пиролиза поступившего сюда из слоя катализатора этана. Поэтому для возможности получения второго целевого продукта - ацетилена предложен способ совмещения реакций окислительной димеризации метана (ОДМ) в этан, дегидрирования этана в этилен и окислительного дегидрирования этилена в ацетилен. Для этого к одному реактору последовательно соединили второй с таким же объемом катализатора. Продукты реакции, вышедшие из первого реактора, смешиваются с кислородом, и смесь поступает во второй реактор. Здесь также на катализаторе при температуре ($600-$

700°C) происходит окислительная димеризация в этан поступившего из первого реактора непрореагировавшего метана. Одновременно на II катализаторе идет процесс окислительного дегидрирования поступившего из первого реактора этилена в ацетилен. В свободном объеме второго реактора происходит пиролиз поступившего из первого реактора этана и этана, образованного при окислительной димеризации метана на втором катализаторе, в результате чего образуется этилен. Таким образом, благодаря использованию дополнительного второго реактора на выходе из системы, получаем оба необходимых целевых продукта – этилен и ацетилен. Исследование процесса проводилось при соотношении метана к кислороду $n_{\text{CH}_4}^0 : n_{\text{O}_2}^0 \leq 2$ и атмосферном давлении.

В работе [1] представлены разработанные кинетические модели для обоих изотермических реакторов и значения кинетических констант.

Из-за высокой турбулентности потока (числа $\text{Re}>10000$) оптимальным типом реактора для данного процесса был выбран реактор идеального вытеснения, где можно без особых погрешностей не учитывать радиальные градиенты параметров процесса: температуры, давления и состава реагирующей среды. Поэтому при разработке математической модели принимаем во внимание изменение

указанных параметров только вдоль реактора.

На основе кинетических моделей обоих реакторов решалась задача теоретической оптимизации процесса ОДМ. Здесь на первом этапе на основе кинетической модели первого реакторного элемента максимизировался выход этилена:

$$\max A_{C_2H_4} \{T^I, V^I, n_{CH_4}^0, n_{O_2}^0, v^I\} \quad (1)$$

при следующих ограничениях на управляющие параметры:

$$\begin{aligned} 750 &\leq T^I \leq 850; \\ 16000 &\leq v^I \leq 25200; \\ n_{CH_4}^0 : n_{O_2}^0 &\leq 2; \\ 25 &\leq V^I \leq 90; \\ 0.3 &\leq V_{cat}^I \leq 0.8, \end{aligned}$$

на втором – на основе кинетической модели второго реактора при фиксированном значении свободного объема I реактора V^I максимизируется сумма выходов этилена и ацетилен на выходе из системы:

$$\max (A_{C_2H_4} + A_{C_2H_2}) \{T^{II}, V_{cat}^{II}, (n_{O_2}^0)^{II}, V^{II}\} \quad (2)$$

при ограничениях, наложенных на переменные:

$$\begin{aligned} 750 &\leq T^{II} \leq 850; \\ 0.116 &\leq (n_{O_2}^0)^{II} \leq 0.331; \\ 25 &\leq V^{II} \leq 90; \end{aligned}$$

$$0.3 \leq V_{cat}^{II} \leq 0.8,$$

а также с учетом связи между параметрами I и II реакторов:

$$\begin{aligned} (A_{C_2H_6})^I &= (A_{C_2H_6}^0)^{II}; \\ (A_{CH_4})^I &= (A_{CH_4}^0)^{II}; \\ (A_{CO_2})^I &= (A_{CO_2}^0)^{II}; \\ (A_{CO})^I &= (A_{CO}^0)^{II}; \\ (A_{C_2H_4})^I &= (A_{C_2H_4}^0)^{II}. \end{aligned}$$

Здесь $n_{CH_4}^0, n_{O_2}^0$ – мольная скорость метана и кислорода, моль/с; V^I, V^{II} – свободные объемы I и II реакторов, см³; V_{cat}^I, V_{cat}^{II} – объемы катализатора в I и II реакторах, см³.

Задача оптимизации решалась с помощью программной системы «Поиск» [2]. В результате оптимизации процесса ОДМ, протекающего в системе из двух последовательно соединенных кварцевых реакторов, найдены: оптимальный объем катализатора

$$V_{cat}^I = V_{cat}^{II} = 0.5 \text{ см}^3$$

оптимальные свободные объемы

$$V^I = 65 \text{ см}^3;$$

$$V^{II} = 45 \text{ см}^3$$

Составы контактного газа для оптимального ведения процесса в I и II реакторах представлены в таблицах 1-2.

Табл. 1. Состав контактного газа для оптимального варианта ведения процесса в I реакторе

I реактор									
Вход				Выход, %					
$T^I, ^\circ\text{C}$	$v, \text{ч}^{-1}$	$n_{CH_4}, \text{ моль/ч}$	$n_{O_2}^I, \text{ моль/ч}$	X^I	$A_{C_2H_4}^I$	$A_{C_2H_6}^I$	$A_{CO_2}^I$	A_{CO}^I	$S^I_{C_2H_4}$
800	12600	0.267	0.178	63.2	27.5	0.2	34	1.5	43.5
800	16000	0.312	0.267	66.5	23.7	0.1	41	1.7	35.6
800	16000	0.535	0.343	60.7	26.9	0.2	32	1.6	44.3
800	18000	0.402	0.267	57.6	30.6	0.1	25	1.9	53.1
800	19000	0.402	0.267	59.3	31.8	0.2	26	1.3	53.6
800	19000	0.402	0.267	63	27.4	0.2	34	1.4	43.4
800	20000	0.402	0.244	62.4	26.8	0.1	34	1.5	42.9
800	20000	0.535	0.343	63.6	37.6	0.1	24	1.9	59.1
800	22600	0.535	0.343	57.4	34.5	0.2	21	1.7	60.1
800	25200	0.536	0.312	51.3	30.9	0.1	19	1.3	60.2

Табл. 2. Состав контактного газа для оптимального варианта ведения процесса в II реакторе

II реактор											
Вход		Выход, %									
T^{II}	$n_{O_2}^{II}$, моль/ч	X^{II}	X	S	$S^{II}_{C_2H_2}$	$S^{II}_{C_2H_4}$	$A^{II}_{C_2H_2}$	$A^{II}_{C_2H_4}$	A^{II}_{CO}	$A^{II}_{CO_2}$	$\sum(A_{C_2H_2} + A_{C_2H_4})$
700	0.116	16.8	80.0	43.95	32.25	11.7	25.8	9.4	1.9	43	35.2
600	0.134	17.7	84.2	34.9	27.6	7.3	23.3	6.2	2.5	52.2	29.5
700	0.331	16.2	76.9	44.8	30.9	13.9	23.8	10.7	2.1	40	34.5
600	0.134	15.4	73.0	51.4	35.3	16.1	25.8	11.8	3	32	37.6
600	0.178	15.7	75.0	53.6	41.8	11.8	31.4	8.9	1.8	33	40.3
650	0.178	16.8	79.8	43.4	31.3	12.1	25	9.7	2.0	43	34.7
600	0.201	16.6	79.0	43.0	33.6	9.4	26.6	7.5	2.3	43	34.1
700	0.331	16.9	80.5	58.7	35.0	23.7	28.2	19.1	2.5	31	47.3
700	0.331	15.3	72.7	59.6	35.6	24.0	25.9	17.5	2.3	27	43.4
700	0.267	13.7	65.0	60.0	40	20.0	26.0	13.0	1.7	24	39.0

Найденный оптимальный режим для процесса окислительного превращения метана в этилен и ацетилен показан в таблице 3.

Табл. 3. Оптимальный режим для первого и второго реакторов

I реактор								
Вход				Выход, %				
$T^I, ^\circ C$	$v, \text{ч}^{-1}$	$n_{C_2H_4}$, моль/ч	n_{O_2} , моль/ч	X ^I	$A_{C_2H_4}^I$	$A_{C_2H_6}^I$	$A_{CO_2}^I$	A_{CO}^I
800	20000	0.535	0.343	63.6	37.6	0.1	24	1.5

II реактор											
Вход		Выход, %									
T^{II}	$n_{O_2}^{II}$, моль/ч	X^{II}	X	S	$S^{II}_{C_2H_2}$	$S^{II}_{C_2H_4}$	$A^{II}_{C_2H_2}$	$A^{II}_{C_2H_4}$	A^{II}_{CO}	$A^{II}_{CO_2}$	$\sum(A_{C_2H_2} + A_{C_2H_4})$
600	0.178	15.7	75.0	53.6	41.8	11.8	31.4	8.9	1.8	33	40.3

В зависимости от того, какого целевого продукта в данный момент требуется больше (этилена, ацетилена или

их суммы), оптимальные температуры, соответствующие максимальным выходам или сумме указанных продуктов, будут следующими:

- 1) $T^I=800^\circ C$; $T^{II}=700^\circ C$, $v=20000 \text{ ч}^{-1}$ max $A_{C_2H_4}^I = 37.6$ мас. %;
- 2) $T^I=800^\circ C$; $T^{II}=600^\circ C$, $v=19000 \text{ ч}^{-1}$ max $A_{C_2H_2}^{II} = 31.4$ мас. %.
- 3) $T^I=800^\circ C$, $T^{II}=700^\circ C$ при максимальном выходе из системы суммы целевых продуктов, равной $\sum(A_{C_2H_2} + A_{C_2H_4}) = 47.3$ мас. % при объёмной скорости 20000 ч^{-1} .

В общем, в системе при предложенном способе ведения процесса ОДМ достигаются достаточно высокие выходы этилена (10-20%) и ацетилена (20-35%).

Согласно полученным результатам теоретической оптимизации, условиям осуществления процесса и, исходя из специфики самой химической реакции ОДМ, лучшим вариантом проведения

данного процесса является проведение его в пиролизных печах трубчатого типа.

Пиролиз парафиновых углеводородов относится к классу сложных химических превращений, отличающихся характерными особенностями: в процессе имеют место вторичные и третичные реакции; реакции сильно эндотермичны; реакции протекают с увеличением объема, что увеличивает линейную скорость потока газа. Кроме того, в процессе пиролиза происходит непрерывное изменение температуры по длине реактора, что должно быть обязательно учтено в его полной математической модели.

Так как процессы пиролиза, как и большинство промышленных процессов, протекают с рециркуляцией непрореагировавшего сырья, что влияет на его динамику, нарушая стационарность протекания, то возникает необходимость учета реакции взаимодействия продуктов с исходными реагентами. Поэтому в математическую модель процесса должны

быть включены уравнения рециркуляционных потоков:

уравнение материального баланса для *i*-го компонента на входе в реактор:

$$f_i^0 = f_{oi}(1 - \alpha_R) + f_{Ri}\alpha_R, \quad (3)$$

уравнение материального баланса для *i*-го компонента на выходе из реактора:

$$f_i = f_{pi}(1 - \alpha_R) + f_{Ri}\alpha_R, \quad (4)$$

где f_i^0 , f_{oi} , f_{Ri} , f_{pi} – массовые доли *i*-го компонента в общей и свежей загрузках, в рециркуляте и отводимом из реактора потоке, б/р.

Согласно теории рециркуляции, общая загрузка реактора g^0 определяется через массовую долю рециркулята α_R от общего потока на выходе из реактора и количества компонентов в свежей загрузке g_{oi} :

$$g^0 = \frac{1}{1 - \alpha_R} \sum_i g_{oi} \quad (5)$$

Соответственно текущее n_i и общее число молей $\sum_i n_i$ определяются из

выражений

$$n_i = \frac{1}{1 - \alpha_R} \sum_i g_{oi} \alpha_i' + \Delta n_i \quad (6)$$

$$\sum_i n_i = \frac{1}{1 - \alpha_R} \sum_i g_{oi} \sum_i \alpha_i' + \sum_i \Delta n_i \quad (7)$$

где α_i' – мольная доля *i*-го компонента в поступающей на пиролиз смеси, б/р; Δn_i – измененное в результате реакций число молей *i*-го компонента, кмоль/с.

Подставляя в правые части кинетических моделей ОДМ [1] выражения (6) и (7), получим полную кинетическую модель процесса с учетом рециркуляционных особенностей.

Реакция разложения метана эндотермичная, поэтому уравнение теплового баланса составляется из условия расхода передаваемого для нее через поверхность змеевика тепла Q на нагревание газовой смеси $Q_{раз}$ и саму реакцию $Q_{реак}$

$$Q = Q_{раз} + Q_{реак}, \quad (8)$$

где $Q_{раз}$ определяется по формуле

$$Q_{раз} = \int_{T_0}^T \left(\sum_i n_i C_{pi} \right) dT$$

где T_0 – температура на входе в реактор; C_{pi} – изобарная теплоемкость *i*-го компонента смеси, ккал/кмоль·град, определяемая из выражения [3],

$$C_{pi} = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3,$$

где a_i , b_i , c_i , d_i – постоянные уравнения теплоемкости для *i*-го компонента.

Количество тепла, пошедшее на реакцию:

$$Q_{реак} = \sum_j r_j \Delta H_{Rj},$$

r_j – скорость j -ой реакции, определяемой по системе уравнений (3.3); ΔH_{Rj} – тепловой эффект j -ой реакции, ккал/кмоль, определяемый из уравнения Кирхгофа [3]:

$$\Delta H_{Rj} = \int_{298}^T \Delta C_{pj} dT + \Delta H_{298j} \quad (9)$$

ΔH_{298j} – стандартная теплота j -ой реакции, ккал/кмоль; ΔC_{pj} – изменение изобарной теплоемкости системы при протекании j -ой реакции.

Тогда

$$Q = \int_{T_0}^T \left(\sum_i n_i C_{pi} \right) dT + \sum_j r_j \Delta H_{Rj}$$

Взяв полный дифференциал от обеих частей, разделив обе части на dL , определим изменение температуры смеси по длине реактора

$$\frac{dT}{dL} = \frac{\frac{dQ}{dL} - \sum_j r_j \Delta H_{Rj}}{\sum_i n_i C_{pi}}$$

Тепло, подаваемое извне через поверхность труб, можно выразить в виде:

$$dQ = dHq = \pi d_H dLq, \quad (10)$$

где dH – элементарная поверхность труб, m^2 ; q – теплонапряженность радиантных труб, d_H – наружный диаметр трубы, m .

Пользуясь выражениями для n_i , $\sum_i n_i$ и dQ , получим уравнение теплового баланса для процесса пиролиза:

$$\frac{dT}{dL} = \frac{\pi d_H q - \sum_j r_j \Delta H_{Rj}}{\sum_i \left(\frac{1}{\frac{1 - \alpha_R}{\bar{M}} \sum g_{0i} + \sum \alpha_i' + \sum \Delta n_i} \right) C_{pi}}, \quad (8)$$

где \bar{M} – средняя молекулярная масса смеси, кг/кмоль, равная

$$\bar{M} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i},$$

M_i – молекулярная масса i -го компонента смеси.

Для определения теплот реакций ΔH_{Rj} пользуемся выражениями [3]:

1. Изменения изобарной теплоемкости j -ой реакции

$$\begin{aligned} \Delta C_{pj} = & \Delta a_j + \Delta b_j T + \Delta c_j T^2 + \Delta d_j T^3 = \left(\sum_i v_i' a_i^{\text{прод}} - \sum_i v_i a_i^{\text{исх.в-в}} \right) + \\ & + \left(\sum_i v_i' b_i^{\text{прод}} - \sum_i v_i b_i^{\text{исх.в-в}} \right) T + \left(\sum_i v_i' c_i^{\text{прод}} - \sum_i v_i c_i^{\text{исх.в-в}} \right) T^2 + \\ & + \left(\sum_i v_i' d_i^{\text{прод}} - \sum_i v_i d_i^{\text{исх.в-в}} \right) T^3 \end{aligned} \quad (9)$$

2. Стандартной теплоты j -ой реакции

$$\Delta H_{298j} = \left(\sum_i v_i' \Delta H_{298}^{\text{прод}} - \sum_i v_i \Delta H_{298}^{\text{исх.в-в}} \right)_j \quad (10)$$

3. Теплоты j -ой реакции

$$\Delta H_{Rj} = \int_{298}^T \Delta C_{pj} dT + \Delta H_{298j} = \Delta a_j (T - 298) + \frac{\Delta b_j}{2} (T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c_j}{3} (T^3 - 298^3) + \frac{\Delta d_j}{4} (T^4 - 298^4) + \Delta H_{298j} \quad (11)$$

Здесь: ν_i и ν_i' – стехиометрические коэффициенты i -го компонента в исходном сырье и в продуктах реакции.

Процесс проводится при постоянном атмосферном давлении, поэтому отпадает необходимость его учета в математическом

описании. Уравнения кинетической модели ОДМ [1], рециркулируемых потоков (6), (7) и теплового баланса (8) составляют полную математическую модель процесса ОДМ с рециркуляцией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алиев А.М., Алиев Ф.В., Матиев К.И., Мамедова У.А. Окислительная конденсация метана в C₂-углеводороды и кислородсодержащие продукты на модифицированном природном клиноптилолите. // *Kimya Problemləri*. 2014, №3, с.326-331.
2. Шахтагинский Т.Н., Бахманов М.Ф., Келбалиев Г.И. Методы оптимизации процессов химической технологии с программами для ЭВМ. Баку, Издательство «Элм», 1985, 260 с.
3. Гончаров С.А.. Термодинамика. Учебник для вузов по направлению «Горное дело». М.: «Высшая школа», 2002. 441 с.

REFERENCES

1. Aliev A.M., Aliev F.V., Matiev K.I., Mamedova U.A. Oxidative condensation of methane into C₂-hydrocarbons and oxygen-containing products on modified natural clinoptilolite. *Kimya Problemleri – Chemical Problems*. 2014, no.3, pp.326-331. (In Azerbaijan).
2. Shahtahtinskij T.N., Bahmanov M.F., Kelbaliev G.I. *Metody optimizacii processov himicheskoy tehnologii s programmami dlja EVM* [Methods of optimization of chemical technology processes with computer programs]. Baku, Elm Puble, 1985, 260 p.
3. Goncharov S.A. Thermodynamics. Manual for higher educational institutions «Mining engineering». Moscow, Puble Vishaya shkola, 2002, 441 p.

MATHEMATICAL DESCRIPTION OF METHANE OXIDATIVE DIMERIZATION PROCESS

A.R.Safarov, A.M.Aliyev, F.V.Aliyev

*Acad. M.F Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry
H.Javid ave., 113, Baku AZ 1143, Azerbaijan Republic; e-mail: agil_s@mail.ru*

The paper deals with the results of theoretical optimization of methane oxidative dimerization process. It revealed optimal conditions of the process to select an optimum type of reactor on the basis of kinetics equation and found temperature dependences of heat effect of each reaction, as well as heat capacities of substances involved in the process. A complete mathematical model of this process has been worked out.

Keywords: *dimerization of methane, acetylene, theoretical optimization, mathematical description, heat balance, heat effects.*

**METANIN OKSIDLƏŞDIRİCİ DIMERLƏŞMƏ
PROSESİNİN RİYAZİ MODELİNİN TƏSVİRİ**

A.R.Səfərov, A.M.Əliyev, F.V.Əliyev

*Akademik M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri Üzvi Kimya İnstitutu
AZ 1143, Bakı, H.Cavid pr., 113; e-mail: agil_s@mail.ru*

Məqalədə metanın oksidləşdirici dimerləşmə prosesinin nəzəri optimallaşdırmasının nəticələri göstərilib. Prosesin kinetik modeli əsasında optimal əməliyyat rejimləri təyin olunub və reaktorun optimal tipi seçilib. Prosesdə iştirak edən maddələrin istilik tutumları və hər bir reaksiyanın istilik effektləri təyin edilib. Prosesin tam riyazi modeli yaradılıb.

***Açar sözlər:** metanın dimerləşməsi, asetilen, nəzəri optimallaşdırma, riyazi təsvir, istilik balansı, istilik effektləri.*

Поступила в редакцию 19.03.2016.