УДК 66.094.258.097

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕГИДИРОВАНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА С ПОЛУЧЕНИЕМ СТИРОЛА НА РАЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

MODELING OF THE PROCESS OF CATALYTIC DEHYDROGENATION OF ETHYLBENZENE TO PRODUCE STYRENE ON DIFFERENT CATALYSTS

Баширов Эрик Эдуардович
магистрант кафедры нефтехимии и химической технологии,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
erikbashirov24@gmail.com

Никитина Анна Петровна
кандидат химических наук,
доцент кафедры нефтехимии и химической технологии,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
anutik_n@mail.ru

Аннотация. Проведен анализ катализаторов дегидрирования этилбензола по эксплуатационным характеристикам, с использованием которых разработана кинетическая модель процесса получения стирола. Также создана модель химико-технологической схемы процесса в программе UniSim Design для оценки энергоэффективности процесса на разных катализаторах.

Ключевые слова: дегидрирование этилбензола, численное моделирование, катализатор, кинетическая модель.

Bashirov Eric Eduardovich
Master of Department of Petrochemistry
and Chemical Technology,
Ufa State Petroleum Technological University
erikbashirov24@gmail.com

Nikitina Anna Petrovna
Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor of Department
of Petrochemistry and Chemical Technology,
Ufa State Petroleum Technological University
anutik_n@mail.ru

Annotation. The analysis of ethylbenzene dehydrogenation catalysts according to their performance characteristics, using which a kinetic model of the styrene production process was developed. A model of the chemical and technological scheme of the process has also been created in the UniSim Design program to evaluate the energy efficiency of the process using different catalysts.

Keywords: ethylbenzene dehydrogenation, numerical simulation, catalyst, kinetic model.

Наиболее распространенный промышленный способ получения стирола основан на каталитическом дегидрировании этилбензола. Данная технология обеспечивает около 90 % мирового производства стирола, однако она характеризуется высокой энергоемкостью, низким тепловым КПД и необходимостью регулярной регенерации катализатора из-за накопления углеродистых отложений [1, с. 459–463]. Эти факторы требуют разработки новых подходов к модернизации технологического процесса, одним из которых является подбор катализатора с оптимальными эксплуатационными характеристиками.

В основном, катализаторы дегидрирования алкилароматических углеводородов представляют из себя гранулы темно-коричневого цвета на основе оксида железа. Удельная поверхность катализатора определяет их эффективность при соответствующем оксидном составе, а от метода его создания зависит распределение пор по объемам. Добавки редкоземельных и щелочных элементов улучшают эксплуатационные характеристики основной гранулы [2, с. 36–37]. В рассмотренных катализаторах (табл. 1) в качестве активного компонента выступает оксид железа, но вследствие побочных реакций, ведущих к спеканию и зауглероживанию активных центров, активность катализатора снижается. Оксид хрома выступает в качестве стабилизатора, а способность к регенерации катализатора возможна благодаря реакции взаимодействия углерода с водяным паром, которую инициирует карбонат калия.

Таблица 1 – Сравнительная характеристика катализаторов дегидрирования

Катализатор	Конверсия этилбензола, %	Селективность, %	Срок службы, год	Достоинства	Недостатки
КДЭ-1	68	95	2	Высокая стабильность, низкое коксообразование	Узкий диапазон рабочего режима эксплуатации
Катали-затор ИНХС РАН	60	88	1,5	Простой метод приготовления, высокая активность	Низкие показатели конверсии, небольшой срок службы
StyroStarS6-32E	60	94	2	Широкий диапазон распределения пористости	Импортный, требуется адаптация

Применение математических моделей для исследования влияния различных параметров на эффективность химико-технологического процесса является одним из подходов к усовершенствованию существующих технологических установок. В первую очередь, необходимо решить обратную кинетическую задачу для расчета констант скоростей, приближенных к существующим экспериментальным данным по конверсии и селективности рассматриваемых катализаторов. Кинетические модели представляют собой системы дифференциальных уравнений изменения концентрации компонентов от времени химико-технологического процесса.

Для упрощения трудоемких итерационных расчетов по подбору кинетических параметров применяется язык программирования Python. В теоретической части при решении обратной кинетической задачи составляются схемы реакций и выдвигается список обращающихся веществ. В экспериментальной части вводятся данные начальных концентраций веществ и кинетические параметры процесса: предэкспоненциальный множитель k_0 и энергия активации E_a (рис. 1) [3, с. 55–59].

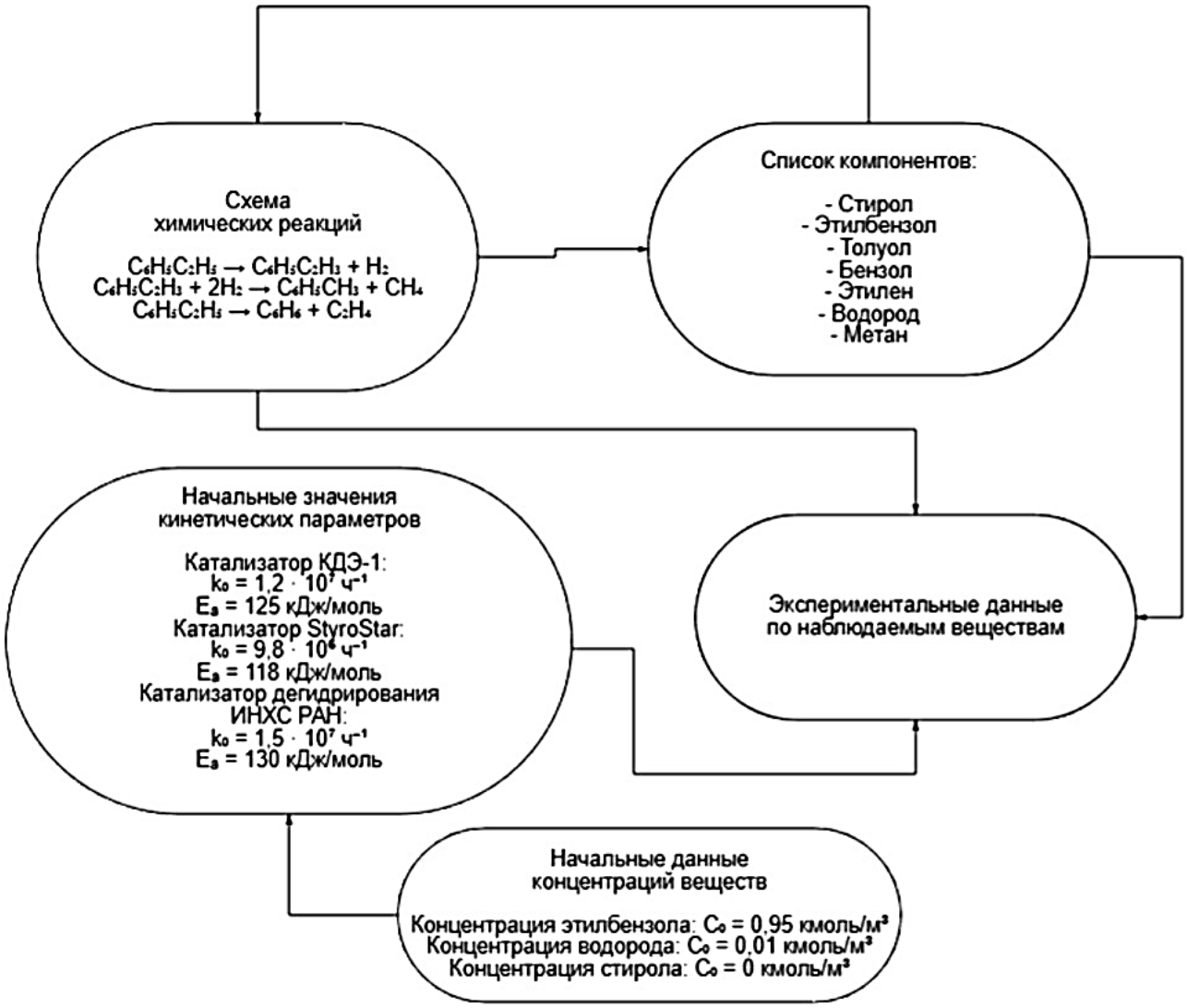
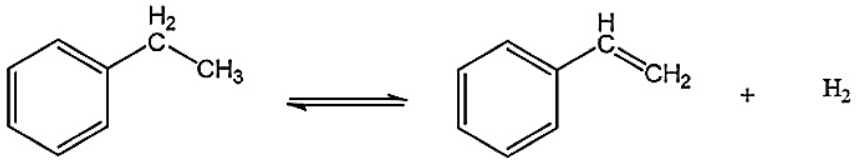


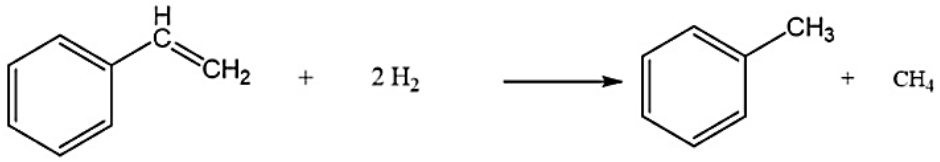
Рисунок 1 – Блок-схема операций по составлению кинетической модели процесса

В качестве основной и побочных реакций процесса каталитического дегидрирования этилбензола рассматривались следующие схемы:

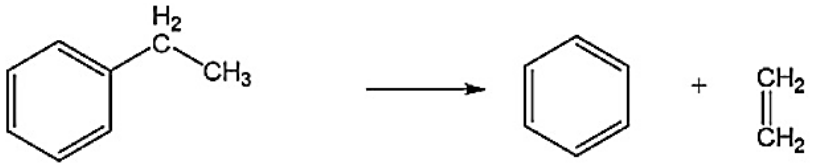
1. Дегидрирование этилбензола с получением стирола:



2. Деструкция алкильной группы стирола:



3. Деалкилирование этилбензола:



Полученные результаты решения обратной кинетической задачи служат исходными данными для создания модели технологической схемы процесса дегидрирования этилбензола в UniSim Design (рис. 2). Применение UniSim Design в качестве специализированной программы обеспечивает точность расчетов и возможность анализа сценариев дегидрирования этилбензола.

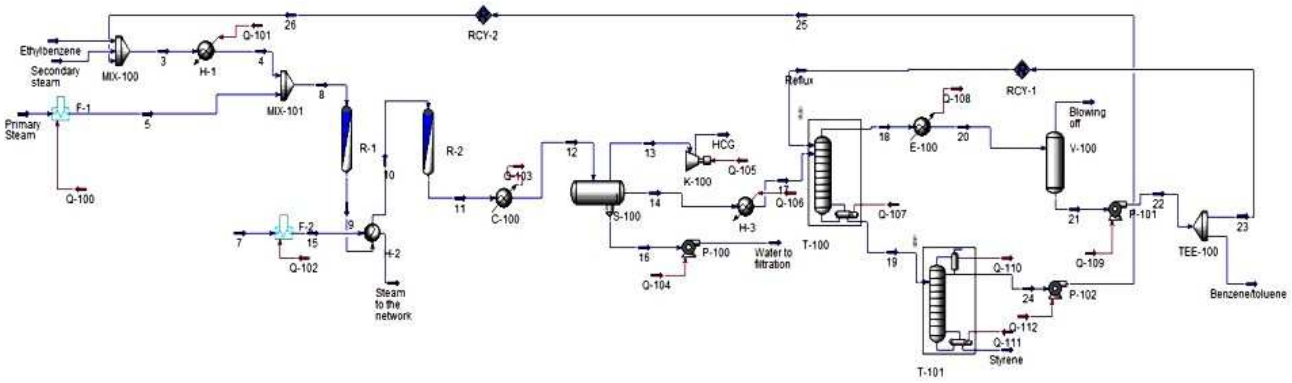


Рисунок 2 – Схема установки получения стирола в программном обеспечении UniSim Design

В UniSim Design используются встроенные методы расчета фазовых равновесий и свойств веществ, что позволяет проводить многовариантные расчеты. При моделировании учитывается влияние различных катализаторов на конверсию этилбензола, выход стирола и теплосодержание водяного пара. В качестве термодинамического пакета свойств выбран Peng-Robinson, используемый при моделировании свойств углеводородов [4, с. 158–172].

При моделировании в UniSim Design учтены эксплуатационные свойства каждого катализатора, а также кинетические параметры, включая энергию активации и предэкспоненциальный множитель. Результаты показывают, что КДЭ-1 эффективен при 620 °С и давлении 0,05 МПа, но быстрее теряет активность. StyroStarS6-32E стабилен при 600–620 °С, а катализатор ИНХС РАН подходит для процессов с высокими требованиями к устойчивости, несмотря на более высокие энергозатраты (табл. 2).

Таблица 2 – Результат расчета

Параметр	КДЭ-1	StyroStarS6-32E	Катализатор ИНХС РАН
Конверсия этилбензола, %	68,4	65,1	62,7
Выход стирола, %	95,2	93,8	90,5
Селективность, %	96,3	94,5	91,7
Теплосодержание водяного пара, кДж/кг	2350	2410	2490
Давление, МПа	0,05	0,05	0,05
Температура, °С	620	620	620

Таким образом, проведен сравнительный анализ катализаторов КДЭ-1, StyroStarS6-32E и катализатор ИНХС РАН по ключевым параметрам: конверсии этилбензола, выходу стирола, селективности и энергозатратам. Оптимальный выбор катализатора зависит от поставленных приоритетов: максимальный выход целевого продукта – КДЭ-1, долговременная стабильность – StyroStarS6-32E, устойчивость к дезактивации – катализатор ИНХС РАН. Полученная модель технологического процесса позволит разработать рекомендации по оптимизации технологических параметров, обеспечивающие повышение эффективности и снижение операционных затрат.

Список литературы:

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза : учеб. пособие. – М. : Альянс, 2016. – 592 с.
2. Эксплуатационная эффективность катализаторов в производстве ароматических соединений / А.В. Вагапов [и др.] // Южно-Сибирский научный вестник. – 2019. – Т. 2. – № 26. – 222 с.
3. Разработка математической модели кинетики процесса дегидрирования этилбензола в двухступенчатом адиабатическом реакторе непрерывного действия / В.К. Битюков [и др.] // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2015. – Т. 2. – № 64. – 297 с.
4. Перерва О.В. Компьютерное моделирование химико-технологических процессов в программе UniSim Design: практическое руководство для технологов и проектировщиков / О.В. Перерва, Т.Н. Гартман. – СПб. : Лань, 2024. – 224 с.

List of references:

1. Lebedev N.N. Chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis : training manual. – M. : Alliance, 2016. – 592 p.
2. Operational efficiency of catalysts in the production of aromatic compounds / A.V. Vagapov [et al.] // South Siberian Scientific Bulletin. – 2019. – Vol. 2. – № 26. – 222 p.
3. Development of a mathematical model of the kinetics of the ethylbenzene dehydrogenation process in a two-stage continuous-acting adiabatic reactor / V.K. Bityukov [et al.] // Bulletin of the Voronezh State University of Engineering Technologies. – 2015. – Vol. 2. – № 64. – 297 p.
4. Pererva O.V. Computer modeling of chemical and technological processes in the UniSim Design program: a practical guide for technologists and designers / O.V. Pererva, T.N. Hartman. – SPb. : Lan, 2024. – 224 p.