

DOI: 10.15643/mmcct-2023-10

Математическое моделирование процесса окисления изопропилбензола и исследование по оптимизации процесса

М. К. Вовденко*, К. Ф. Коледина, И. М. Губайдуллин

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.

*Email: Mikhail_vovdenko@rambler.ru

В данной работе проведено исследование по созданию базы кинетической и математических моделей процесса для дальнейших исследований по оптимизации процесса получения фенола и ацетона кумольным способом, а именно – этапа окисления изопропилбензола. В основе лежит разработка кинетической модели на основании экспериментальных и промышленных данных, имеющих в открытом доступе. Помимо разработки математической модели рассматривается возможность оптимизации процесса на уровне реактора по температуре в качестве управляющего параметра.

Ключевые слова: изопропилбензол, окисление, кинетика, математическое моделирование.

Понимание и интерпретация полученных результатов невозможна без обсуждения механизма реакции. Окисление ИПБ относится к радикально-цепным реакциям, протекающим в гетерофазной среде (газ-жидкость). Как и в других подобных реакциях, в окислении ИПБ можно выделить три основных этапа – инициирование, рост и развитие основной цепи, затухание реакции [1-3]. Инициирование – начальный этап процесса, в ходе которого происходит образование первичных радикалов, обуславливающих зарождение последующей цепной реакции. Для ускорения данной стадии возможно применение сторонних соединений, вводимых в процесс вместе с сырьем – инициаторов. При отсутствии инициатора процесс окисления протекает гораздо медленнее, как следует из соответствующих экспериментов [4, 5]. В экспериментах [4] представлен механизм автоиницирования, т.е. в качестве инициатора выступает небольшое количество содержащейся в исходной пробе ГП ИПБ. По указанной выше

причине, большинство исследователей при разработке кинетической модели окисления ИПБ и определении кинетических параметров не учитывают данный механизм инициирования [5], что справедливо и в данной работе. Основное количество ГП ИПБ в процессе окисления образуется путем присоединения кислорода к радикалу R• [6–8]. Данная реакционная цепь является самоподдерживающейся при условии постоянной подачи в систему кислорода и теоретически может продолжаться бесконечно. Однако на практике с течением времени происходит ее затухание из-за накопления побочных веществ в реакционном объеме и увеличения вклада побочных реакций в общий процесс [6].

Наличие побочных реакций приводит как к появлению побочных самоподдерживающихся цепей, так и к обрыву основной цепи, например, если два радикала образуют стабильное соединение. При окислении ИПБ важнейшими из наблюдаемых побочных стабильных веществ являются ДМФК, АЦФ, ПИПБ, ДИПБ, АМС. Соответственно, необходимо учесть механизмы образования данных соединений и ввести их в реакционную схему. При этом следует отметить, что опытные данные имеются только по ДМФК и АЦФ. Вероятнее всего, анализ таких веществ, как ПИПБ, ДИПБ и АМС не выполнялся по причине их образования в относительно небольших количествах. Механизм образования АЦФ и окисления метил-радикала (CH₃•) принят на основе [6].

Уравнения химической кинетики, составленные для описания реакций – система обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений (СОНДУ) для модели изотермической нестационарной реакции, протекающей без изменения объема реакционной смеси в закрытой системе по закону действующих масс. Для гомогенных реакций, и в случае если реакция протекает при невысоких давлениях и температурах, допускается, что процесс описывается аррениусовской кинетикой [8, 9].

Прямой задачей является расчет концентраций веществ в зависимости от времени при заданных константах скорости. Аналогичный подход применен авторами в [7-9]. Скорости реакций элементарных стадий:

$$W_n = k_n \cdot \prod_{j=1}^J C_j^{v_{nj}} \quad (1)$$

где W_n – скорость n -ой элементарной стадии ($n = \overline{1, N}$, где N – общее количество элементарных стадий в реакционной схеме), k_n – константа скорости n -ой элементарной стадии, C_j – концентрация j -ого вещества, участвующего в n -ой элементарной реакции ($j = \overline{1, J}$, где J – общее количество химических соединений, участвующих в n -ой элементарной реакции), v_{nj} – стехиометрические коэффициенты, относящиеся к j -ому веществу, участвующему в n -ой элементарной стадии.

Изменение концентраций компонентов с течением времени:

$$\frac{dC_j}{dt} = \sum_{i=1}^I v_{ij} W_i - \sum_{s=1}^S v_{sj} W_s, \quad (2)$$

где W_i – скорость i -ой элементарной стадии, в которой j -ое вещество образуется ($i = \overline{1, I}$, где, I – общее количество реакций, в которых j -ое вещество образуется), W_s – скорость s -ой элементарной стадии, в которой s -ое вещество расходуется ($s = \overline{1, S}$, где S – общее количество реакций, в которых j -ое вещество расходуется), v_{ij} – стехиометрические коэффициенты j -ого вещества в i -ой реакции, v_{sj} – стехиометрические коэффициенты для j -ого вещества в s -ой реакции, t – время, мин.

Константы скоростей элементарных стадий реакционной модели определяются по уравнению Аррениуса:

$$k_n = k_{0n} e^{-E_n/RT}, \quad (3)$$

где k_{0n} – предэкспоненциальный множитель для n -ой элементарной стадии, E_n – энергия активации n -ой элементарной стадии, ккал/моль, R – универсальная газовая постоянная ($R = 1.98$ кал/(моль·К)), T – температура проведения реакции, К.

Поскольку в реакции участвуют нестабильные частицы-радикалы, при составлении СОНДУ был использован принцип квазистационарности – скорость изменения концентраций таких частиц принималась равной нулю, т.е.:

Тогда справедливо следующее:

$$\frac{d([\text{radical}])}{dt} = 0, \quad (4)$$

где t – время, [radical] – концентрация радикала.

Данные о процессе массообмена для учета фазового перехода взяты из [4, 18–20]. К стабильным веществам в нашей реакционной схеме относятся RH, ROOH, ROH, H₂O, ROOR, R'O, CH₃COOH, O₂, RR, α-MS. К нестабильным радикалам относятся: R·, ROO·, ·OH, H·, HO₂·, CH₃O₂·, CH₃·, RO·.

Прямая задача решения СОНДУ в рассматриваемой модели является жесткой, поэтому решение находили численным методом Розенброка [10]. Для определения кинетических параметров была поставлена и решена обратная кинетическая задача. Параметры кинетических уравнений определяли из условия достижения оптимизационного критерия с применением генетического алгоритма:

$$\sum_{p=1}^P \sum_{i=1}^I \frac{|C_{pm}^e - C_{pm}^c|}{C_{pm}^e} \rightarrow \min \quad (5)$$

где C_{pm}^e и C_{pm}^c – экспериментальные и расчетные значения концентраций m -ых компонентов, где $m = \overline{1, M}$, (M – количество отслеживаемых веществ во время проведения эксперимента, $M = 4$ (ИПБ, ГП ИПБ, АЦФ, ДМФК [9])), P – количество точек замера. Данные по растворимости кислорода в ИПБ взяты из [5].

Для поиска кинетических параметров проводились исследования на основании экспериментальных данных из работы [6]. Условия реакции: давление 3.0 МПа, изменение температуры в пределах 102–130 °С. Исходным сырьем в опыте являлась окислительная шихта, максимально приближенная по своему составу к сырью промышленного реактора окисления, т.е. содержащая относительно небольшое количество гидроперекиси изопропилбензола (ГП ИПБ, до 2 % масс.) и иные примеси, такие как ацетофенон (АЦФ) и диметилфенилкарбинол (ДМФК). Экспериментаторы проводили периодический отбор проб для определения содержания перечисленных соединений. Рассматриваемая реакционная схема и результаты расчета (кинетические параметры) приведены в *табл. 1*.

Таблица 1. Реакционная схема ИПБ.

№	Тип реакции	Элементарная реакция	E_a , ккал/моль	$\ln(k_0)$
1	Инициирование	$ROOH \rightarrow RO\cdot + HO\cdot$	8.93	5.18
2		$RO\cdot + RH \rightarrow R\cdot + ROH$	26.83	47.21
3		$\cdot OH + RH \rightarrow R\cdot + H_2O$	23.66	45.48
4	Основная цепь	$R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2\cdot$	9.63	23.29
5		$RO_2\cdot + RH \rightarrow R\cdot + ROOH$	15.23	33.06
6	Побочные реакции	$RO\cdot + ROOH \rightarrow RO_2\cdot + ROH$	8.93	22.36
7		$2 R\cdot \rightarrow R-R$	8.93	21.75
8		$RO\cdot \rightarrow R'O + CH_3\cdot$	30.37	51.90
9		$2RO_2\cdot \rightarrow ROOR + O_2$	9.63	20.12
10		$CH_3\cdot + O_2 \rightarrow CH_3O_2\cdot$	39.06	65.00
11		$RO\cdot + RH \rightarrow \alpha\text{-MS} + H_2O + R\cdot$	9.55	24.72
12		$CH_3O_2\cdot + RO_2\cdot \rightarrow ROH + HCOH + O_2$	19.05	48.22
13		$R\cdot + RO_2\cdot \rightarrow ROOR$	9.60	11.11
14		$CH_3O_2\cdot + RH \rightarrow CH_3OOH + R\cdot$	7.24	19.80

Литература

1. Закошанский В. М. // *Росс. хим. ж.* **2008**. Т. LII. № 4. с.53 – 71.
2. Закошанский В. М. *Фенол и ацетон: анализ технологий, кинетики и механизма основных реакций*. СПб.: ХИМИЗДАТ, **2009**. 608 с.:ил.
3. Паушкин А. В., Адельсон С. В., Вишнякова Т. П. *Технология нефтехимического синтеза*. М.: Химия, **1985**. С. 608 с.: ил.
4. Hattori K., Tanaka Y., Suzuki H. et. al. // *J. Chem. Engin. Jpn.* **1970**. V. 3. № 1. P.72.
5. Закошанский В. М., Бударев А. В. // *Росс. Хим. Жур.* **2008**. Т. 12. № 6. С. 152.
6. Закошанский В. М., Бударев А. В. // *Рос. хим. ж.* **2008**. Т. LII. № 6.
7. Коледина К. Ф., Губайдуллин И. М. // *Наука и образование.* **2013**. № 7. С. 385.
8. Димитров В. И. *Простая кинетика*. Новосибирск: Наука и жизнь, **1982**. – 380 с.
9. Коледина К. Ф., Губайдуллин И. М., Коледин С. Н. и др. // *Ж. физ. химии.* **2019**. Т. 93. №11. С. 1668.
10. Альшин А. Б., Альшина Е. А., Калиткин Н. Н. и др. // *ЖВММФ.* **2006**. Т. 46. №8. С. 1392.