

УДК 517.977.5

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.3.23

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРИРОВАНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ© Ш. Г. Загидуллин^{1*}, К. Ф. Коледина^{1,2}¹Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.²Уфимский государственный нефтяной технический университет
Россия, Республика Башкортостан, 450062 г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

Тел.: +7 (986) 962 51 07.

*Email: zagidullin-shamil@mail.ru

В работе методами математического моделирования исследован процесс гидрирования полициклических ароматических углеводородов. Рассмотрена детализированная схема химических превращений с основными реакциями: гидрирование моноциклических ароматических углеводородов, которые представлены в виде бутил бензола, гидрирование бициклических ароматических углеводородов – в виде нафталина, дифенила, и гидрирование трициклических ароматических углеводородов – в виде антрацена. Рассчитаны кинетические параметры: константы скоростей реакций, предэкспоненциальные множители, энергии активации. Получено удовлетворительное описание изменений концентраций в зависимости от времени контакта при разных температурах процесса. Приведены графики зависимостей мольных долей нафтенов и ароматических углеводородов от времени контакта при разных технологических параметрах процесса. Все расчеты основаны на экспериментальных данных, которые были проделаны ранее на лабораторной пилотной установке проточного типа. Детальное изучение данного процесса и его оптимизация, носит актуальный характер, так как на нем будет основан дополнительный способ выработки высокоплотного реактивного топлива марки Т-6 и Т-8В для сверхзвуковой авиации.

Ключевые слова: кинетика, математическое моделирование, гидрирование полициклических ароматических углеводородов, катализатор, нафталин, дифенил, бутилбензол.

Введение

Разработка эффективной технологии получения реактивных топлив для сверхзвуковой авиации является перспективной задачей. Одним из вариантов такой технологии является гидрирование полициклических ароматических углеводородов [1].

Актуальным является разработка детализированной кинетической модели процесса гидрирования полициклических ароматических (деароматизация) углеводородов с учетом всех необходимых показателей, выделением стадий и кинетических параметров, ведущих к образованию нафтенов. Последующая разработка методики многокритериальной оптимизации (МКО) процесса деароматизации на основе кинетической модели позволит определять наилучшие условия проведения в зависимости от критериев оптимальности (например, для более глубокого гидрирования – полного насыщения) [2]. Также применение разработанной кинетической модели возможно и для других промышленных задач (расчет необходимого количества катализатора и габаритов реактора).

Методическая часть

В качестве сырья был взят концентрат ароматических углеводородов C₁₀₊, а именно – выделенная из нее фракция 220–300 °С (табл. 1) [3–4].

Основные реакции данного процесса – это гидрирование моноциклических ароматических

углеводородов (бутилбензол), гидрирование бициклических ароматических углеводородов (нафталин, дифенил) и трициклических ароматических углеводородов (антрацен).

Все основные реакции были расписаны по стадиям (табл. 2). В схеме имеются не элементарные стадии. Предполагается, что для них выполняется уравнение Аррениуса, а соответственно рассчитанные кинетические (активационные) параметры этих стадий являются эффективными.

Реакции протекают в присутствии катализатора, обладающего гидрирующей функцией. К таким катализаторам относятся металлы VIII группы (платина, палладий, никель, кобальт и т.д.). В данной работе был взят катализатор никель Ренея. опыты проводились на лабораторной пилотной установке при разных технологических параметрах.

Имеются следующие экспериментальные данные для моделирования кинетики гидрирования полициклических ароматических углеводородов:

- температура – 200, 250, 300 °С;
- объемная скорость подачи сырья – 0,5, 1, 2, 4 ч⁻¹;
- давление – 6 МПа;
- объемное соотношение H₂: сырье – 1500.

Для полученных продуктов экспериментально было определено содержание ароматических углеводородов различной структуры, рассчитана степень гидрирования [1–4].

Таблица 1

Характеристики сырья

Наименование показателя	Значение
Фракция, отбираемая из концентрата ароматических углеводородов C ₁₀₊ , °C	220–300
Выход фракции, % масс.	19
Плотность при 20 °C, кг/м ³	981
Содержание ароматических углеводородов, % масс.	
– моноциклических	21.8
– бициклических	78.19
– трициклических	0.01
начало кипения, °C	226
10% отгоняется при температуре, °C	233
50% отгоняется при температуре, °C	262
90% отгоняется при температуре, °C	290
98% отгоняется при температуре, °C	298

Таблица 2

Схема реакций

№	Обозначение	Название	Схема реакции	Скорость реакции
1	X ₁	бутилбензол	X ₁ +3X ₂ →X ₃	w ₁ =k ₁ *x ₁ *(x ₂) ³
2	X ₂	водород	X ₁ +X ₂ →X ₄ +X ₅	w ₂ =k ₂ *x ₁ *x ₂
3	X ₃	бутилциклогексан	X ₆ +2X ₂ →X ₇	w ₃ =k ₃ *x ₆ *(x ₂) ²
4	X ₄	бензол	X ₇ +3X ₂ →X ₈	w ₄ =k ₄ *x ₇ *(x ₂) ³
5	X ₅	бутан	X ₉ +3X ₂ →X ₁₀	w ₅ =k ₅ *x ₉ *(x ₂) ³
6	X ₆	нафталин	X ₁₀ +3X ₂ →X ₁₁	w ₆ =k ₆ *x ₁₀ *(x ₂) ³
7	X ₇	тетралин	X ₁₁ +X ₂ →X ₁₂ +X ₁₂	w ₇ =k ₇ *x ₁₁ *x ₂
8	X ₈	декалин	X ₁₀ +X ₂ →X ₄ +X ₁₂	w ₈ =k ₈ *x ₁₀ *x ₂
9	X ₉	дифенил	X ₄ +3X ₂ →X ₁₂	w ₉ =k ₉ *x ₄ *(x ₂) ³
10	X ₁₀	циклогексилбензол	X ₁₃ +X ₂ →X ₁₄	w ₁₀ =k ₁₀ *x ₁₃ *x ₂
11	X ₁₁	дициклогексил	X ₁₄ +6X ₂ →X ₁₅	w ₁₁ =k ₁₁ *x ₁₄ *(x ₂) ⁶
12	X ₁₂	циклогексан	X ₇ +X ₂ →X ₁₆	w ₁₂ =k ₁₂ *x ₇ *x ₂
13	X ₁₃	антрацен	X ₁₆ +X ₂ →X ₁	w ₁₃ =k ₁₃ *x ₁₆ *x ₂
14	X ₁₄	9,10-дигидроантрацен	X ₁₆ +X ₂ →X ₁₇	w ₁₄ =k ₁₄ *x ₁₆ *x ₂
15	X ₁₅	пергидроантрацен	X ₄ +3X ₂ →X ₁₈	w ₁₅ =k ₁₅ *x ₄ *(x ₂) ³
16	X ₁₆	метилиндан	X ₁₈ +X ₂ →X ₁₉	w ₁₆ =k ₁₆ *x ₁₈ *x ₂
17	X ₁₇	гексагедокси -1-метилиндан	X ₁₂ +X ₂ →X ₂₀	w ₁₇ =k ₁₇ *x ₁₂ *x ₂
18	X ₁₈	метилциклопентан		
19	X ₁₉	3-метилпентан		
20	X ₂₀	гексан		

Для моделирования кинетики процесса, на основе полученных данных, применено математическое описание на базе закона действующих масс, что представляет собой систему дифференциальных уравнений с начальными данными [5–8].

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_{j=1}^J v_{ij} w_j, i = 1, \dots, I; \quad (1)$$

$$w_j = k_j \cdot \prod_{i=1}^I (x_i)^{\alpha_{ij}} - k_{-j} \cdot \prod_{i=1}^I (x_i)^{\beta_{ij}}; \quad (2)$$

$$k_j = k_j^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right); \quad (3)$$

с начальными условиями: при $t=0$, $x_i(0)=x_i^0$; $t \in [0, t^*]$.

Здесь x_i – концентрации реагентов реакции, моль/л или доли; t – время, мин; J – количество стадий; I – количество веществ; v_{ij} – коэффициенты стехиометрической матрицы; w_j – скорость j -ой стадии, 1/мин; k_j, k_{-j} – константы скоростей прямой и обратной реакции (приведенные), 1/мин; α_{ij} – отрицательные элементы матрицы v_{ij} , β_{ij} – положи-

тельные элементы v_{ij} , k_j^0 – предэкспоненциальные множители, 1/мин; E_j – энергии активации стадий, ккал/моль; R – газовая постоянная, 2 кал/(моль*К); T – температура, К, t^* – продолжительность реакции, мин.

Решение системы уравнений (1)–(3) представляет собой прямую кинетическую задачу. Для восстановления кинетических параметров процесса деароматизации была решена обратная кинетическая задача на основе экспериментальных данных.

В уравнениях химической кинетики приводится описание процессов, в которых образуются быстрое реагирующие активные частицы (радикалы, ионы, возбужденные молекулы и др.) и стабильные молекулы. Наличие разных частиц приводит к различным временным характеристикам описания протекающих в системе процессов. Эти условия обуславливают жесткость задачи. Поэтому численные методы решения прямой кинетической задачи должны обладать свойством численного интегрирования жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений. В работе для решения прямой

задачи применяется многошаговый метод Гира переменного порядка. Численный метод Гира удовлетворяет требованию жесткой устойчивости [9]. Общим видом линейных многошаговых методов являются формулы дифференцирования назад

$$x_{n+1} + \sum_{j=1}^k \alpha_j x_{n+1-j} = h\beta f(x_{n+1}), \quad (4)$$

где коэффициенты α_j , β выбирается из условий аппроксимации метода, h – шаг интегрирования, f – функции правых частей системы (1).

При решении обратной кинетической задачи, как задачи однокритериальной оптимизации, на первом этапе применяется алгоритм глобальной оптимизации – генетический алгоритм. На втором этапе найденное решение уточняется алгоритмом локальной оптимизации – метод Хука-Дживса (patternsearch) [10].

Указанные методы и алгоритмы реализованы в ранее разработанной информационной системе [11] и применены для математического моделирования кинетики гидрирования полициклических ароматических углеводородов.

Результаты и их обсуждение

Были рассчитаны константы скоростей для каждой стадии реакций при разных температурах

проведения процесса гидрирования (200 °С, 250 °С, 300 °С). Кроме того, объемная скорость подачи сырья – 0,5, 1, 2, 4 ч⁻¹.

По этим наборам констант рассчитали логарифм предэкспоненциального множителя и энергии активации (ккал/моль) на основе уравнения Аррениуса [9–14]. Результаты приведены в *табл. 3*.

На *рис. 1–3* приведены графики зависимости расчетных концентраций углеводородов от времени контакта (обратная величина объемной скорости подачи сырья) от 0 до 120 с шагом 1 (в минутах), которые получены на базе разработанной программы в системе Matlab. Сплошной линией на графиках обозначены расчетные значения, а точками – лабораторные показатели.

Концентрация нафтенов в продукте при температурах 200 °С и 300 °С плавно возрастает с увеличением времени контакта, это объясняется тем, что адсорбция молекул водорода на поверхности катализатора происходит интенсивней, однако видно, что при 300 °С гидрирование происходит значительно лучше, нежели при 200 °С (*рис. 1 а, б*), соответственно концентрация бициклических ароматических углеводородов плавно убывает (*рис. 2 а, б*).

Таблица 3

Значения кинетических параметров реакции гидрирования полициклических ароматических углеводородов

Стадия	k _j		E _j ккал/моль	ln k _j ⁰
	200 °С	300 °С		
1	0.016	0.065	7.6	55.41
2	0.024	0.053	4.2	1.93
3	0.18	1.909	12.4	61958
4	0.01	0.049	8.5	73.81
5	0.12	0.317	5.2	26.07
6	0.57	0.746	1.5	2.69
7	0.11	0.420	7.1	161.79
8	0.04	0.0902	4.5	5.37
9	0.014	0.138	12.0	3462.9
10	0.048	0.897	15.6	4.84e+005
11	0.0039	1.256	30.3	1.51e+011
12	0.286	1.035	6.8	347.99
13	0.383	0.678	3.1	9.68
14	0.395	0.969	4.8	64.39
15	0.315	0.987	6.0	162.39
16	1.1	20.279	15.4	8.59e+006
17	0.2	0.479	4.8	31.13

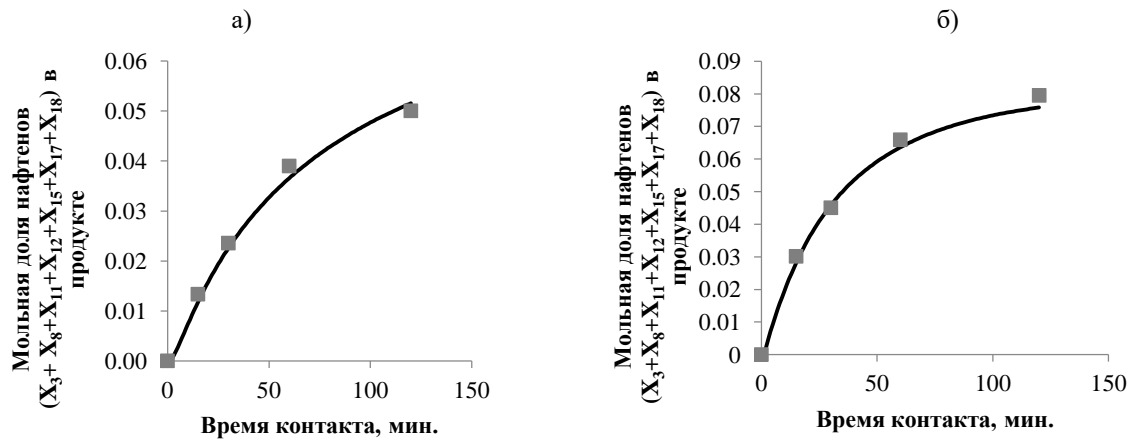


Рис. 1. Графики зависимости мольной доли нафтенов ($X_3+X_8+X_{11}+X_{12}+X_{15}+X_{17}+X_{18}$) в продукте от времени контакта: а) $T=200\text{ °C}$; б) $T=300\text{ °C}$. (Маркером отмечены экспериментальные данные, кривой – расчетные значения.)

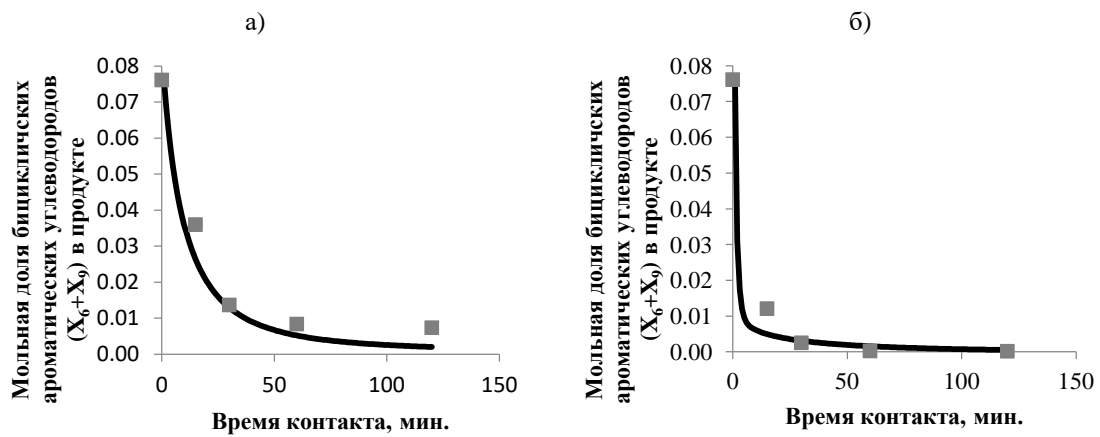


Рис. 2. Графики зависимости мольной доли бициклических ароматических углеводородов (X_6+X_9) в продукте от времени контакта: а) $T=200\text{ °C}$; б) $T=300\text{ °C}$. (Маркером отмечены экспериментальные данные, кривой – расчетные значения.)

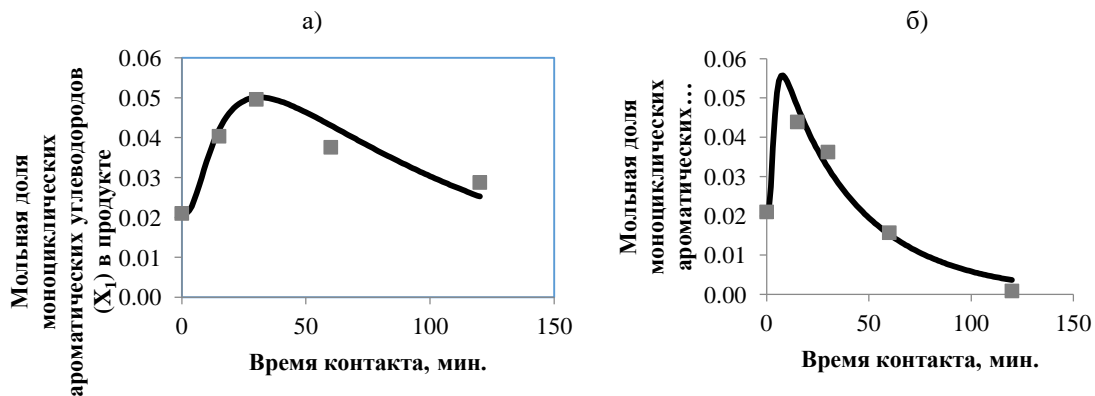


Рис. 3. Графики зависимости мольной доли моноциклических ароматических углеводородов (X_1) в продукте от времени контакта: а) $T=200\text{ °C}$; б) $T=300\text{ °C}$. (Маркером отмечены экспериментальные данные, кривой – расчетные значения.)

Концентрация моноциклических ароматических углеводородов в продукте при $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ меняется примерно одинаково (рис. 3 а, б), она растет до достижения значения времени контакта 25 мин, затем начинает убывать. Это объясняется тем, что вначале идут реакции образования моноциклических ароматических углеводородов, затем при увеличении времени контакта происходит полное насыщение до нафтендов.

Заключение

Таким образом, в работе методами математического моделирования исследован процесс гидрирования полициклических ароматических углеводородов. Рассчитаны кинетические параметры: константа скорости реакций, предэкспоненциальный множитель, энергия активации. Получено удовлетворительное описание изменений концентраций в зависимости от времени контакта при разных температурах процесса. Для неэлементарных стадий рассчитанные параметры являются эффективными. При расчете активационных параметров возникает вопрос об однозначности их определения. В данной работе использованы экспериментальные данные процесса по изменению концентраций реагентов при температурах – 200, 250, 300 $^{\circ}\text{C}$ и объемной скорости подачи сырья – 0.5, 1, 2, 4 ч^{-1} . Планируется дополнительно исследовать квантово-химическими методами энергии стадий схемы и сравнить с результатами, полученными математическими методами. В дальнейшем планируется найти оптимальные технологические параметры для достижения наибольшей конверсии с минимальными затратами на энергоносители при ведении процесса [15].

Благодарность. Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема №АААА-А19-119022290011-6).

ЛИТЕРАТУРА

- Ахметов А. Ф., Ахметов А. В., Загидуллин Ш. Г., Шайжанов Н. С. Гидропереработка тяжелой фракции ароматических углеводородов C_{10+} на катализаторе никель на кизельгуре // Башкирский химический журнал. 2018. Т. 25. №1. С. 96–98.
- Шайжанов Н. С., Загидуллин Ш. Г., Ахметов А. В. Анализ активности катализаторов гидрирования в процессе получения высокоплотных реактивных топлив // Башкирский химический журнал. 2014. Т. 21. №2. С. 94–98.
- Ахметов А. Ф., Ахметов А. В., Шайжанов Н. С., Загидуллин Ш. Г. Гидропереработка остаточных фракций процесса пиролиза // Башкирский химический журнал. 2017. Т. 24. №1. С. 29–32.
- Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов (рекомендуемые значения) / под ред. В. М. Татевского. М.: Гостоптехиздат, 1960. 420 с.
- Koledina K. F., Koledin S. N., Shadneva N. A., Mayakova Y. Yu., Gubaydullin I. M. Kinetic model of the catalytic reaction of dimethylcarbonate with alcohols in the presence of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ and $\text{W}(\text{CO})_6$ // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. V. 121. I.2. P. 425–438.
- Зайнуллин Р. З., Коледина К. Ф., Губайдуллин И. М., Ахметов А. Ф., Коледин С. Н. Кинетическая модель каталитического риформинга бензина с учетом изменения реакционного объема и термодинамических параметров // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. №4. С. 550–559.
- Зайнуллин Р. З., Коледина К. Ф., Ахметов А. Ф., Губайдуллин И. М. Кинетика каталитического риформинга бензина // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. №–3. С. 292–303.
- Слинько М. Г. История развития математического моделирования каталитических процессов и реакторов // Теоретические основы химической технологии. 2007. Т. 41. №1. С. 16–34.
- Gear C. V. Numerical initial value problems in ordinary differential equations / C.V. Gear – Englewood Cliffs: Pentice-Hall, 1971. 252 p.
- Карпенко А. П. Современные алгоритмы поисковой оптимизации. Алгоритмы, вдохновленные природой: учеб. пос. М.: изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2014. 446 с.
- Спивак С. И., Коледина К. Ф., Коледин С. Н., Губайдуллин И. М. Информационно-вычислительная аналитическая система теоретической оптимизации каталитических процессов // Прикладная информатика. 2017. Т. 12. №1(67). С. 39–49.
- Keil F. J. Complexities in modeling of heterogeneous catalytic reactions // Computers & Mathematics with Applications. 2013. V. 65(10). P. 1674.
- Коледин С. Н., Коледина К. Ф. Оптимальное управление и чувствительность оптимума в задачах химической кинетики // Журнал Средневолжского матем. общества. 2016. Т. 18. №3. С. 137–144.
- Deb K., Mohan M., Mishra S. Towards a Quick Computation of Well-Spread Pareto-Optimal Solutions // Evolutionary Multi-Criterion Optimization. Springer. 2003. P. 222–236.
- Коледин С. Н., Коледина К. Ф., Губайдуллин И. М., Спивак С. И. Определение оптимальных условий каталитических процессов на основе экономических критериев // Химическая промышленность сегодня. 2016. №10. С. 24–35.

Поступила в редакцию 16.05.2021 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.3.23

MATHEMATICAL MODELING OF THE KINETICS OF HYDRATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS

© Sh. G. Zagidullin^{1*}, K. F. Koledina^{1,2}

¹*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Oktyabrskaya Avenue, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

²*Ufa State Petroleum Technological University
1 Kosmonavtov Street, 450062 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (986) 962 51 07.

**Email: zagidullin-shamil@mail.ru*

In this work, the process of hydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons is studied by the methods of mathematical modeling. A detailed scheme of chemical transformations with the main reactions is considered: hydrogenation of monocyclic aromatic hydrocarbons, which are presented in the form of butyl benzene, hydrogenation of bicyclic aromatic hydrocarbons – in the form of naphthalene, biphenyl, and hydrogenation of tricyclic aromatic hydrocarbons – in the form of anthracene. Kinetic parameters were calculated: reaction rate constants, preexponential factors, activation energies. A satisfactory description of the concentration changes depending on the contact time at different process temperatures was obtained. The graphs of the dependences of the molar fractions of naphthenes and aromatic hydrocarbons on the contact time are given for different technological parameters of the process. All calculations are based on experimental data that were performed earlier on a laboratory pilot plant of a flow-through type. A detailed study of this process and its optimization is relevant, since it will serve as a basis for an additional method for the production of high-density jet fuel of the T-6 and T-8B brands for supersonic aviation.

Keywords: kinetics, mathematical modeling, hydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons, catalyst, naphthalene, diphenyl, butylbenzene.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Akhmetov A. F., Akhmetov A. V., Zagidullin Sh. G., Shaizhanov N. S. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal*. 2018. Vol. 25. No. 1. Pp. 96–98.
2. Shaizhanov N. S., Zagidullin Sh. G., Akhmetov A. V. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal*. 2014. Vol. 21. No. 2. Pp. 94–98.
3. Akhmetov A. F., Akhmetov A. V., Shaizhanov N. S., Zagidullin Sh. G. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal*. 2017. Vol. 24. No. 1. Pp. 29–32.
4. *Fiziko-khimicheskie svoystva individual'nykh uglevodorodov (rekomenduemye znacheniya)* [Physicochemical properties of individual hydrocarbons (recommended values)]. Ed. V. M. Tatevskogo. Moscow: Gostoptekhizdat, 1960.
5. Koledina K. F., Koledin S. N., Shadneva N. A., Mayako-va Y. Yu., Gubaidullin I. M. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. Vol. 121. I.2. Pp. 425–438.
6. Zainullin R. Z., Koledina K. F., Gubaidullin I. M., Akhmetov A. F., Koledin S. N. *Kinetika i kataliz*. 2020. Vol. 61. No. 4. Pp. 550–559.
7. Zainullin R. Z., Koledina K. F., Akhmetov A. F., Gubaidullin I. M. *Kinetika i kataliz*. 2017. Vol. 58. No. –3. Pp. 292–303.
8. Slin'ko M. G. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii*. 2007. Vol. 41. No. 1. Pp. 16–34.
9. Gear C. V. *Numerical initial value problems in ordinary differential equations* / C.V. Gear – Englewood Cliffs: Pentice-Hall, 1971.
10. Karpenko A. P. *Sovremennye algoritmy poiskovoi optimizatsii. Algoritmy, vdokhnovlennyye prirodoy: ucheb. pos.* [Modern search engine optimization algorithms. Algorithms inspired by nature: textbook]. Moscow: izd-vo MGTU im. N. E. Baumana, 2014.
11. Spivak S. I., Koledina K. F., Koledin S. N., Gubaidullin I. M. *Prikladnaya informatika*. 2017. Vol. 12. No. 1(67). Pp. 39–49.
12. Keil F. J. *Computers & Mathematics with Applications*. 2013. Vol. 65(10). Pp. 1674.
13. Koledin S. N., Koledina K. F. *Zhurnal Srednevolzhskogo matem. obshchestva*. 2016. Vol. 18. No. 3. Pp. 137–144.
14. Deb K., Mohan M., Mishra S. *Evolutionary Multi-Criterion Optimization*. Springer. 2003. Pp. 222–236.
15. Koledin S. N., Koledina K. F., Gubaidullin I. M., Spivak S. I. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya*. 2016. No. 10. Pp. 24–35.

Received 16.05.2021.