

К. В. ТОПЧИЕВА, И. П. ПЛАНОВСКАЯ, В. В. ЛУШНИКОВ

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ КРЕКИНГА КУМОЛА НА ПСЕВДООЖИЖЕННОМ АЛЮМОСИЛИКАТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Одним из крупнейших достижений химической техники за последнее десятилетие является освоение процессов, протекающих с участием зернистой твердой фазы в псевдоожигенном состоянии.

Опыт нефтеперерабатывающей и химической промышленности показывает, что процессы, протекающие на псевдоожигенном катализаторе, имеют ряд преимуществ по сравнению с другими известными каталитическими процессами. Так, «кипящий» слой может быть легко перемещен из одного аппарата в другой и позволяет сделать процессы, требующие регенерации катализатора, непрерывными; применение в псевдоожигенных системах мелкодисперсного катализатора увеличивает поверхность контакта фаз; псевдоожигение в значительной мере снижает диффузионное сопротивление, а перемешивание частиц во взвешенном слое приводит к выравниванию температурного поля в реакционном объеме и обеспечивает интенсивную передачу тепла к охлаждающей поверхности. Возможность проведения процесса этим методом с температурным градиентом поля, практически равным нулю, имеет особо важное значение для сильно экзотермических и эндотермических реакций. В этих случаях псевдоожигение позволяет значительно увеличить выход целевого продукта.

Недостатком метода является снижение движущей силы процесса в результате смешения продуктов реакции с поступающими в реакционную зону исходными веществами.

Имеется много работ, посвященных исследованию гидродинамики псевдоожигенного слоя и значительно меньше работ по изучению кинетики химических реакций, протекающих на псевдоожигенных катализаторах. В настоящем сообщении излагаются результаты изучения кинетики крекинга кумола на псевдоожигенном алюмосиликатном катализаторе. Для сравнения приводятся кинетические данные на стационарном катализаторе. Результаты, полученные для этой модельной реакции, дают возможность выявить кинетические закономерности реакций, имеющих практическое значение.

В работе был использован микросферический алюмосиликатный катализатор с диаметром зерен в 0,1—0,2 мм (рис. 1)*.

Установка для проведения кинетических опытов на псевдооживленном катализаторе показана на рис. 2. Крекинг кумола проводился в кварцевом реакторе 1 диаметром 30 мм. Катализатор помещался на шамотовой пластинке, впаянной в реактор.

Опыты проводились при 425°. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой. Подача кумола осуществлялась током сухого и очищенного от кислорода азота, проходящего через испаритель 2, нагретый до 160°. Скорость прохождения азота измерялась реометром 3; она была постоянна во всех опытах и составляла $0,20 \pm 0,004$ л/мин

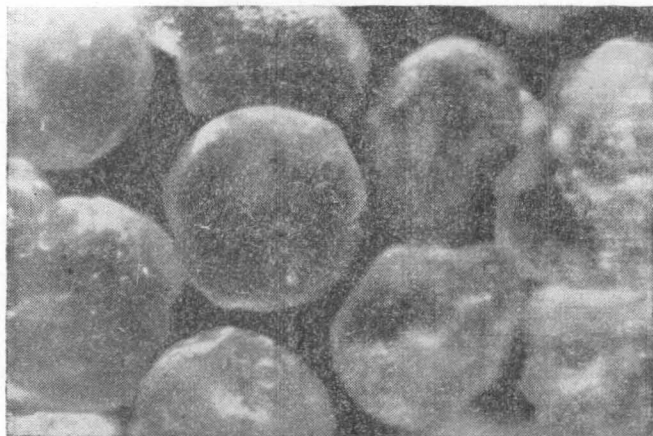


Рис. 1. Фотография микросферического алюмосиликатного катализатора. Увеличено в 200 раз

(при 0° и 1 атм). Кумол (т. кип. 151—152°,5 при 760 мм; n_D^{20} 1,4916, d_4^{20} 0,8612) вводился в испаритель из бюретки 4. Скорость подачи кумола была постоянна во всех опытах и равнялась $20,00 \pm 0,05$ мл/мин (при 20°). Катализат собирался в приемник 5, охлаждаемый до -10° . За приемником были расположены две ловушки 6, погруженные в охлаждающую смесь с температурой -40° . Продолжительность каждого опыта составляла 60 мин.

Крекинг кумола на неподвижном катализаторе проводился в обычной каталитической установке проточного типа с подачей реагирующих веществ сверху.

Степень превращения кумола определялась как отношение молярной доли бензола к сумме молярных долей бензола и непрореагировавшего кумола. Расхождения при определении степени превращения не превышали $\pm 1,5\%$ от средней величины для трех параллельных опытов. Изменение объемной скорости, то есть скорости в расчете на единицу объема катализатора, достигалось изменением веса катализатора при сохранении постоянной скорости подачи кумола в реактор. Это позволяло сохранить неизменным гидродинамический режим псевдооживленной системы.

* В дальнейших рассуждениях площадь соприкосновения зерен между собой в неподвижном состоянии не учитывалась.

Действительно, при прохождении газа через слой псевдооживленного зернистого материала, перепад давления в слое для сферического катализатора определяется уравнением (1):

$$\Delta p = \lambda_3 \frac{l}{d_3} \frac{\omega^2 \rho}{2} \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3},$$

где λ_3 — коэффициент трения; l — высота слоя; d_3 — средний диаметр зерен; ω — линейная скорость потока, отнесенная к диаметру катали-

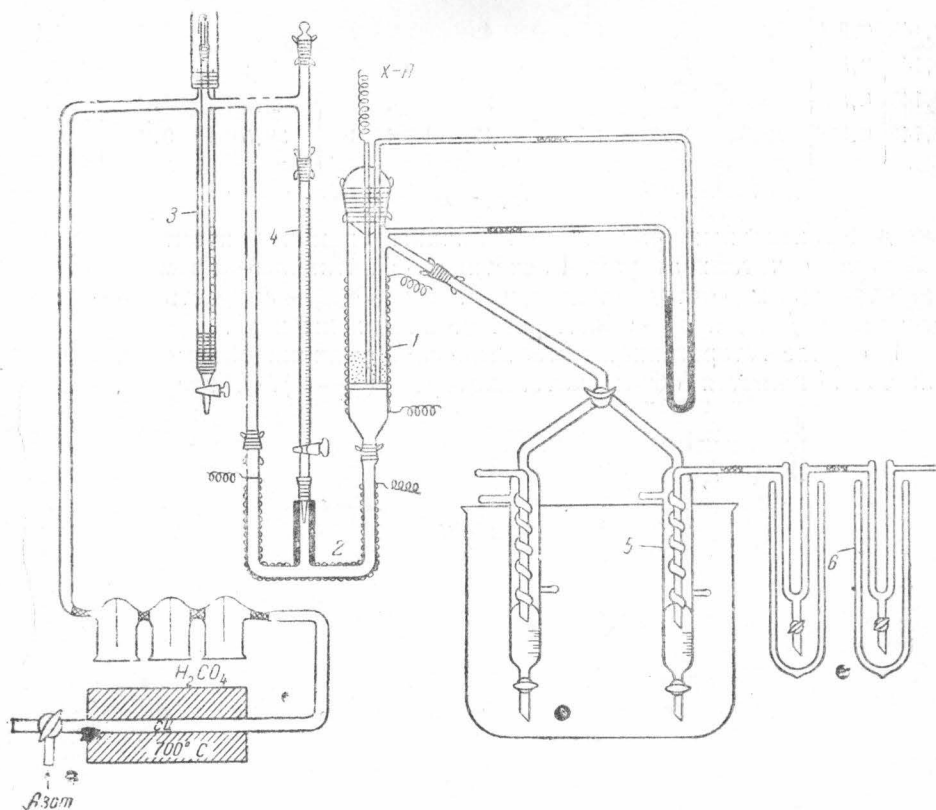


Рис. 2. Схема установки для проведения кинетических опытов на псевдооживленном катализаторе

тической трубки; ρ — плотность газового потока; ε — пористость слоя катализатора.

Коэффициент трения λ_3 зависит от режима движения потока. В общем случае между коэффициентом трения λ_3 и критерием Рейнольдса Re_3 существует зависимость $\lambda = ARe_3$, где $Re_3 = \omega d_3 \rho / \mu$, а μ — вязкость потока. При изменении скорости подачи вещества и неизменном весе катализаторов величины ω и λ изменяются, что приводит к нарушению гидродинамического режима системы. При постоянной скорости подачи кумола и азота величины ω и λ остаются постоянными.

Результаты кинетических опытов по крекингу кумола на псевдооживленном и стационарном катализаторах приведены в табл. 1.

Для сравнения степеней превращения кумола на неподвижном и псевдооживленном катализаторах в табл. 1 приведены пропорциональ-

Таблица 1

Скорость подачи, моль/час		Количество взятого катализатора		Степень превращения кумола, мол. %		Объем газовой фазы, проходящей через реактор, л/час		Расчетное время контакта, $\tau \cdot 10^{-4}$ час.	
кумола	азота	по объему, см ³	по весу, г.	псевдоожиженный катализатор	стационарный катализатор	псевдоожиженный катализатор	стационарный катализатор	псевдоожиженный катализатор	стационарный катализатор
0,143	0,536	20	15,74	81	49	42,2	40,9	4,7	4,9
0,143	0,536	10	7,87	68	38	41,7	40,5	2,4	2,5
0,143	0,536	5	3,93	48	27	40,8	39,9	1,2	1,2
0,143	0,536	2,5	1,97	35	17	40,3	39,5	0,6	0,5

ные действительным расчетные величины времен контакта исходного вещества с катализатором. Расчетное «фиктивное» время контакта вычислялось из соотношения $v/v_{\text{час}}$, где $v_{\text{час}}$ — скорость подачи вещества в м³/час, а v — объем реакционной зоны в м³.

В случае гетерогенной каталитической реакции объемом реакционной зоны является объем катализатора $(1-\varepsilon)l \cdot f$, где ε — пори-

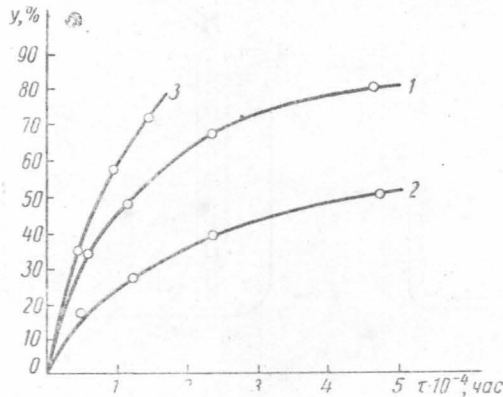


Рис. 3. Зависимость степеней превращения кумола от времени контакта: 1 — на псевдоожиженном катализаторе в условиях работы аппарата идеального смешения, 2 — на стационарном катализаторе, 3 — на псевдоожиженном катализаторе в условиях работы аппарата идеального вытеснения

стость слоя катализатора, то есть доля пространства, занятая газовой фазой, $(1-\varepsilon)$ — доля пространства, приходящаяся на твердую фазу, l — высота слоя, f — площадь поперечного сечения реактора. При расчете времени контакта величина $(1-\varepsilon)l \cdot f$ может быть заменена пропорциональными ей величинами веса катализатора или объема катализатора в неподвижном состоянии. В расчетах времен контакта нами были использованы объемы катализатора в неподвижном состоянии.

Скорость прохождения газовой фазы через реактор (л/час) была определена с учетом степени превращения кумола, как средняя величина между скоростями прохождения вещества на входе в реакционную зону и на выходе из реакционной зоны.

На рис. 3 показана зависимость степеней превращения кумола от расчетного времени контакта в случаях псевдооживленного (кривая 1) и неподвижного (кривая 2) катализаторов.

Из рисунка видно, что при одном и том же времени контакта на псевдооживленном катализаторе достигается большая степень превращения, чем на катализаторе неподвижном. Этот результат на первый взгляд трудно объяснить. Если представить, что реакция протекает в кинетической области, то следовало бы ожидать обратного результата, так как при смешении исходного вещества с продуктами реакции, которое имеет место в большей мере для псевдооживленного катализато-

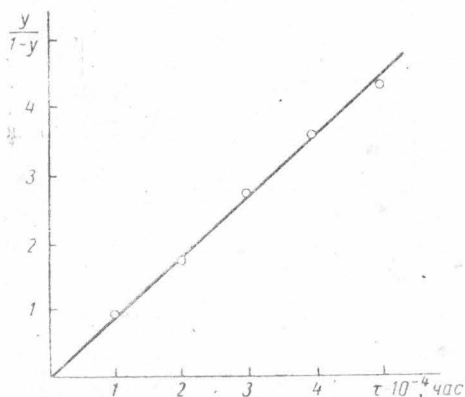


Рис. 4. Кинетика крекинга кумола на псевдооживленном алюмосиликатном катализаторе

ра, чем для неподвижного, снижается движущая сила процесса и скорость процесса падает. Иные результаты, по-видимому, могут быть объяснены тем, что при проведении реакции на неподвижном катализаторе решающим фактором является скорость диффузии реагирующих молекул к зернам катализатора, которая увеличивается при псевдооживлении.

В настоящее время вопрос полного или частичного смешения газовой фазы при псевдооживлении остается нерешенным [2—4].

В литературе имеется анализ кинетических закономерностей реакций, протекающих в условиях идеального смешения ингредиентов [5, 6]. Нам представлялось интересным обработать кинетические данные для псевдооживленного катализатора по уравнению, выведенному для случая полного смешения поступающего вещества с продуктами реакции, то есть так называемого аппарата идеального смешения. Для мономолекулярной гомогенной реакции уравнение имеет вид:

$$\tau = \frac{1}{k} \frac{x}{a-x}, \quad (1)$$

где a — число молей вещества, подаваемое в реакционную зону в единицу времени; x — число молей вещества, вступившее в реакцию в единицу времени; k — константа скорости реакции; τ — расчетное

время пребывания вещества в реакционной зоне, равное отношению $v/v_{\text{час}}$, где v — объем реакционной зоны в м³, а $v_{\text{час}}$ — скорость прохода рабочей смеси через реактор, выраженная в м³/час.

В случае гетерогенной химической реакции τ представляет собой расчетное время контакта исходного вещества с катализатором, а k — константу скорости гетерогенной химической реакции. Экспериментальные данные, рассчитанные по уравнению (1), представлены в табл. 2 и на рис. 4.

Полученная прямолинейная зависимость свидетельствует о том, что при избранных нами скоростях подачи кумола и азота на псевдооживленном катализаторе имеет место полное смешение газовой фазы. В этом случае возможно вычислить константу скорости гетерогенной каталитической реакции на псевдооживленном катализаторе; она оказалась равной $k = 0,87 \cdot 10^4$ л/час.

Таблица 2

Расчетное время контакта $\tau \cdot 10^{-4}$, час	Степень превращения кумола, мол. % (y)	$\frac{y}{1-y}$	Константа скорости реакции на псевдооживленном катализаторе $k \cdot 10^4$, л/час
1	45	0,82	0,82
2	63	0,17	0,85
3	73	2,70	0,90
4	78	3,55	0,89
5	81	4,26	0,85

Известно, что движущая сила процесса, а также и скорость реакции возрастают при переходе от аппаратов идеального смешения к аппаратам идеального вытеснения, то есть к таким условиям проведения реакции, когда продукты реакции вытесняются вновь поступающими веществами, не смешиваясь с ними.

Используя значение константы скорости k , можно рассчитать степень превращения кумола на псевдооживленном катализаторе в аппаратах идеального вытеснения. Расчетные данные по уравнению для мономолекулярной реакции

$$\tau = \frac{1}{k} 2,3 \lg \frac{a}{a-x},$$

где τ — расчетное время контакта, а k — константа скорости гетерогенной каталитической реакции, представлены в табл. 3 и на рис. 3.

Таблица 3

Степень превращения кумола, мол. %	Расчетное время контакта $\tau \cdot 10^{-4}$, час.
35	0,5
58	1,0
73	1,5

Как видно из рис. 3 (кривая 3), при одном и том же времени контакта, степени превращения кумола, рассчитанные для аппарата идеального вытеснения, выше полученных экспериментально.

Это свидетельствует о возможности еще большей интенсификации процесса.

Выводы

1. Исследована кинетика реакции крекинга кумола на псевдооживленном и на неподвижном микросферическом алюмосиликатном катализаторе при температуре 425°.

2. Показано, что скорость реакции крекинга кумола на неподвижном катализаторе меньше, чем на катализаторе, находящемся в псевдооживленном состоянии.

3. Показано, что при проведении реакции крекинга кумола на псевдооживленном алюмосиликатном катализаторе при определенных скоростях подачи кумола и азота имеет место процесс, характерный для аппаратов идеального смешения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жаворонков Н. М. Гидравлические основы скрубберного процесса и теплопередачи в скрубберах. Изд-во «Советская наука», 1944.
2. Reman Q. H. Chem. Ind., 15, 46, 1955.
3. Gilliland E. R., Mason E. A., Oliver R. C. Ind Eng. Chem., 41, 1191, 1949; 45, 1177, 1953.
4. Розенталь А. Л. Диссертация. Ин-т нефти АН СССР, М., 1955.
5. Плановский А. Н. Хим. пром., 5, 5, 1944.
6. Кириллов Н. И. ЖПХ, 13, 978, 1940.

Поступила в редакцию
2.12 1958 г.

Кафедра физической химии