

信息技术应用

甲苯甲醇烷基化反应器模拟与分析

王天宝,董宏光,郭新闻

(大连理工大学化工学院,辽宁大连116024)

摘要:基于甲苯甲醇烷基化反应动力学,分别建立了一维拟均相固定床反应器和二维拟均相固定床反应器的数学模型。在一维拟均相固定床反应器的模拟中,可以得到甲苯转化率、各种物质的摩尔分数以及反应温度随反应器轴向的变化规律。为了更详细地了解反应器的有关行为,反应器中的传质过程、传热过程、反应过程及流体流动需同时考虑。对于二维拟均相反应器的模拟,不仅可以获得甲苯转化率、反应温度等在轴向的变化规律,而且可以获得其在反应器径向上的分布。二维反应器模拟结果显示,流体的流动对反应器的行为具有十分重要的影响。

关键词:烷基化;一维拟均相;二维拟均相;流体流动;固定床

中图分类号:TQ032.4

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)09-0086-04

Simulation and analysis of reactor for toluene alkylation with methanol

WANG Tian-bao, DONG Hong-guang, GUO Xin-wen

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The mathematic models of the one-dimension and two-dimension pseudo-homogeneous fixed-bed reactor have been established based on the kinetic of toluene alkylation with methanol. Toluene conversion, mole fraction of every component, reaction temperature can be achieved from the simulation of one-dimension pseudo-homogeneous reactor. In order to have a more reasonable understand for reactor, heat transfer, mass transfer, reaction and fluid dynamics should be considered as well. In the two-dimension reactor models, not only the distribution of toluene conversion and reaction temperature along the reactor axial, but also the distribution along the reactor radial can be achieved. The results of the simulation for two dimension reactor indicate that the fluid dynamics have an important impact on the reactor.

Key words: alkylation; one-dimension pseudo-homogeneous; two-dimension pseudo-homogeneous; fluid dynamics; fixed-bed

对二甲苯是一种十分重要的工业原料,主要用于生产合成纤维、对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯等。目前,对二甲苯的获取主要是通过甲苯歧化与烷基转移技术、甲苯选择性歧化技术^[1-3]、重芳烃脱烷基技术^[1]来实现的。随着对二甲苯需求的日益增长以及绿色化学的不断发展,甲苯甲醇烷基化反应作为增产对二甲苯的一条工艺路线具有广泛的应用前景。甲苯甲醇烷基化反应催化剂的研究日趋成熟,许多催化剂曾被应用于这一反应,如 SAPO-34、ZSM-5、丝光沸石等。由于 ZSM-5 的形状择形性,很多研究者在 ZSM-5 催化剂的改性上做了大量的工作,Young 等^[4]、Breen 等^[5]研究了 P、Mg、B 等对 ZSM-5 的改性,这种改性的催化剂可以使对二甲苯的选择性超过 90%。另外,在催化剂研究的同时,甲苯甲醇烷基化反应的动力学研究也在逐步进行,甲苯甲醇烷基化反应的动力学模型最早是由 Wei^[6]在 1982 年提出的,但是在其假定的模型中,大部分的副反应并不能得到合理的解释。随后,在此模型

基础之上,各种甲苯甲醇烷基化反应动力学模型不断被提出,Ramakrishna 等^[7]基于 Langmuir-Hinshelwood 模型研究了甲苯甲醇烷基化反应在未改性的 HZSM-5 催化剂上的动力学模型,特别是 Stelo 等^[8]提出了在 Mg 改性的 ZSM-5 催化剂上反应的动力学模型,此动力学模型不仅表达式简单、容易进行数据处理,而且考虑了反应体系中存在的其他副反应。甲苯甲醇烷基化反应作为增产对二甲苯的一个重要的途径,并未见到有工业化的报道。到目前为止,对于甲苯甲醇烷基化反应反应器的设计与模拟也未见有研究的报道。本文主要是以甲苯甲醇烷基化反应动力学为基础,分别对一维和二维拟均相固定床反应器进行初步的模拟和分析,探讨反应器中各种物质及反应温度变化规律,另外在二维固定床反应器模型中考虑了简单的流体流动对反应器及反应过程的影响,为以后甲苯甲醇烷基化反应反应器的详细设计及工业化提供初步的参考。

收稿日期:2011-04-19;修回日期:2011-07-15

作者简介:王天宝(1987-),男,硕士,主要从事化学反应工程与工艺的研究,wangtianbao3.23@163.com;郭新闻(1967-),男,博士,教授,主要从事催化剂及材料的开发与研究,通讯联系人,0411-84986133,guoxw@dlut.edu.cn。

1 一维拟均相反应器

对于甲苯甲醇烷基化反应反应器的选择,曹劲松等^[9]曾做过报道,在本文中,轴向绝热固定床反应器被用于反应器的模拟,主要是因为甲苯甲醇烷基化反应是一个热效应较小的放热过程,另外固定床反应器具有返混小、催化剂机械损耗小、反应器结构简单等特点。

1.1 动力学模型

甲苯甲醇烷基化反应体系是一个比较复杂的反应体系,具有较多的副反应发生。Steol 等^[8]在甲苯甲醇烷基化反应动力学的研究中充分考虑了有关的反应,在此动力学模型中,主要反应有:①甲苯甲醇烷基化主反应,②甲醇脱水反应,③甲苯歧化反应,④二甲苯脱烷基反应,⑤对二甲苯异构化反应。表1中说明了甲苯甲醇烷基化反应体系的动力学及有关参数。

表1 甲苯甲醇烷基化反应体系动力学模型及参数

反应方程式	速率表达式	指前因子	活化能/ kJ·mol ⁻¹
T + M → p-X + W	$r_1 = k_1 \times p_T \times p_M$	3.845×10^{-3} mol/(g·h·Pa)	60.4 ± 4.7
M → 1/2E + W	$r_2 = k_2 \times p_M^2$	1.999×10^{-7} mol/(g·h·Pa ²)	62.4 ± 6.3
T → 1/2B + 1/2p-X	$r_3 = k_3 \times p_T$	2.507×10^{-3} mol/(g·h·Pa)	66.6 ± 5.6
p-X → T + 1/2E	$r_4 = k_4 \times p_{p-X}$	4.11×10^{-3} mol/(g·h·Pa)	26.4 ± 3.2
p-X → 1/2(m-X + o-X)	$r_5 = k_5 \times p_{p-X}$	1.658×10^{-3} mol/(g·h·Pa)	54.2 ± 3.0

注:T、M、p-X、m-X、o-X、E、B、W 分别为甲苯、甲醇、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、乙苯、苯和水。

1.2 模型的建立

对于一维拟均相反应器模型的建立,首先做了如下的一些假设:

(1) 忽略轴向及径向的扩散过程;

(2) 忽略径向的浓度和温度梯度;

(3) 忽略轴向及径向的热传导过程。

质量衡算:

$$dy_i/dz = \rho \cdot Ac \cdot r_j \cdot (1 - y_E)/F_0 \quad (1)$$

式(1)中,Ac为反应器的横截面积(m²);F₀为物质的进口摩尔流量(不包括载气,mol/m²·s);ρ为催化剂的堆密度(kg/m³);z为反应器的轴向距离(m);r_j为每个反应的动力学表达式;y_E为体系中乙烯的摩尔含量(mol/mol);y_i为反应器中各个物质的摩尔含量(mol/mol)。

能量衡算:

$$dT/dz =$$

$$-\rho \cdot Ac \cdot r_j \cdot \Delta H_j \cdot (1 - y_E)/[C_p \cdot (3 - 2 \cdot y_E) \cdot F_0] \quad (2)$$

式(2)中,T为反应器中的反应温度(K);ΔH_j为每个反应的反应热(J/mol);C_p为体系中物质的混合摩尔热容(J/K)。

动量方程:

$$dP/dz = -f_M \cdot G^2/(\rho \cdot d_s) \cdot (1 - \varepsilon)/\varepsilon^3 \text{ (欧根方程)} \quad (3)$$

式(3)中,P为反应器中的反应压力(Pa);G为体系中所有物质的质量流率(kg/m²·s);f_M为修正摩擦系数;d_s为催化剂颗粒的当量直径(m);ε为催化剂床层的孔隙率。

其中:

$$Re_M = d_s \cdot G/\mu_{\text{mix}} \cdot 1/(1 - \varepsilon), f_M = (150/Re_M + 1.75) \quad (4)$$

式(4)中,Re_M为流体的雷诺准数;μ_{mix}为物质的混合黏度(Pa·s)。

一维拟均相反应器的数学模型为一常微分方程组^[10],使用四阶龙格-库塔法,在Matlab中进行求解,从而可以得到甲苯的转化率、各种物质的摩尔含量以及反应的温度等随着反应器轴向长度的分布。

1.3 模拟结果与分析

图1至图3为一维拟均相反应器模拟的结果。由图1可以看出,甲苯的转化率随着反应器轴向呈上升趋势,这主要是因为随着轴向距离的变化,反应的接触时间不断增加,从而使反应程度加深。在图2中对二甲苯的摩尔含量随轴向逐渐升高并趋于最大值,而其他副产物具有较大程度的升高,随着轴向

(上接第85页)

[3] 朱国才,池汝安,周静,等. 氯化铵分解氟碳铈矿回收稀土的研究[J]. 有色金属,2001,52(1):66-68.

[4] Ludwig Mond, George Eschellmann. Process of obtaining chlorine: US,416038[P]. 1889-11-26.

[5] Kessler J. Process of Converting Ammonium Chloride into Ammonia and Hydrochloric Acid: US,1718420[P]. 1929-06-25.

[6] Charles H Fuchsman. Method of recovering ammonia from ammonium chloride: US,2823981[P]. 1958-12-18.

[7] Coenen A, Kosswig K, Balzer D. Method for preparing ammonia and hydrogen chloride from ammonium chloride: US, 4305917[P]. 1981-12-15.

[8] 张智新. 氯化铵分解法: 中国, 1087062[P]. 1994-05-25.

[9] 李渝生. 分解氯化铵的新方法: 中国, 108709[P]. 1986-09-03. ■

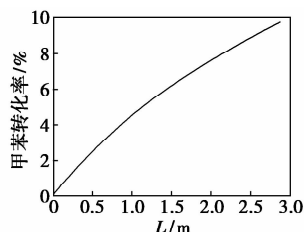


图 1 甲苯转化率随反应器轴向的分布

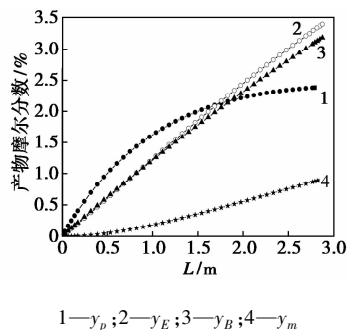


图 2 各种产物在反应器中的含量的变化

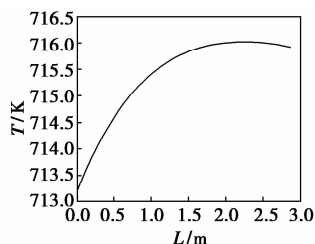


图 3 反应温度随反应器轴向距离的变化

距离的变化接触时间增加,主反应反应的程
度不断加深,同时对二甲苯以及甲苯等副反
应也在加强,所以可以看到对二甲苯逐渐增
加并趋于平缓,而副产物却不断地增加的
现象。图 3 反映了反应温度在反应器中的
变化,由图中可以看出,在反应器轴向距离
 $L=2.0$ m 左右反应温度达到最大值,随
后略微下降,主反应及甲醇脱水反应为放
热反应,而其他副反应为吸热反应,随着反
应器轴向的变化首先主反应及甲醇脱水反
应占主导地位,而随着反应的进行副反应
不断加强,从而使反应温度先升高达到最
大值后出现下降的趋势。

2 二维拟均相反应器

在催化固定床反应器中,热量传递、质
量传递、化学反应与流体流动之间是相互
影响的。反应过程中的物质浓度变化及温
度变化,不仅在反应器的轴向有显著的体
现,在反应器的径向同样也有较大的变化。
对有些具有较大热效应的反应体系,反应
温度的变化对于整个反应及反应器的影响
是往往是巨

大的,因为,在这种反应体系中,反应器容
易出现热点,造成反应器的不稳定性,如
何预测热点的位置是十分必要的。因此,
研究二维反应器更有助于详细了解反应
器的行为。

2.1 数学模型

在对二维-拟均相固定床反应器建立模
型之前,做了如下的假设:

(1) 在反应器的轴向上,忽略了扩散及
热传导的过程;

(2) 在反应器的径向上,同时考虑了反
应、热传导及扩散过程的影响;

(3) 混合物的热容、径向热传导系数、
径向扩散系数随着温度和组成的变化影
响较小,因此,可以认为为一常数;

(4) 反应体系为一气-固催化反应,在
建立模型的过程中,认为体系中的物料是
不可压缩的流体。

质量衡算:

$$\partial y_i / \partial z - De / u \cdot (\partial^2 y_i / \partial R^2 + 1/R \cdot \partial y_i / \partial R) - \rho \cdot r_j / F_0 = 0 \quad (5)$$

式(5)中, De 为径向有效扩散系数 (m^2/s); u 为反应器中流体的速度分布 (m/s); R 为反应器的径向距离 (m)。

热量衡算:

$$\partial T / \partial z - \lambda / (F \cdot C_p) \cdot (\partial^2 T / \partial R^2 + 1/R \cdot \partial T / \partial R) + \rho \cdot \sum_{j=1}^5 (r_j \cdot \Delta H_j) / (F \cdot C_p) = 0 \quad (6)$$

式(6)中, F 为物质的进口摩尔流量 (包
括载气, $mol/m^2 \cdot s$); λ 为催化床层径向
有效导热系数 ($J/m^2 \cdot s \cdot K$)。

在本研究系统中,流体处于层流区域,
因此反应器中的流体分布按照层流分布:

$$u = u_{max} \cdot (1 - R_i^2 / R_0^2) \quad (7)$$

式(7)中, R_0 为反应器的内径 (u_{max} 为
反应器中最大流体速度 (m/s); R_i 为反
应器径向的不同距离 (m)。

动量方程采用欧根方程进行计算:

$$dP / dz = -f_M \cdot G^2 / (\rho \cdot d_s) \cdot (1 - \varepsilon) / \varepsilon^3 \quad (8)$$

其中:

$$Re_M = d_s \cdot G / \mu_{mix} \cdot 1 / (1 - \varepsilon), f_M = (150 / Re_M + 1.75) \quad (9)$$

初始条件:

$$z = 0; y_T = 0.6666, y_M = 0.3333, y_i = 0 \quad (10)$$

边界条件:

$$R = 0 \quad \partial T / \partial R = 0, \partial y_i / \partial R = 0 \quad (11)$$

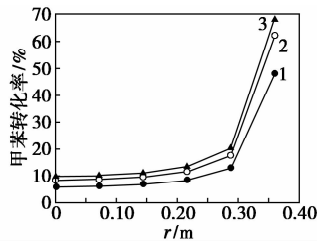
$$R = R_0 \quad \partial y_i / \partial R = 0, \lambda \cdot \partial T / \partial R = \alpha_w \cdot (T_w - T) \quad (12)$$

式(12)中, α_w 为反应器器壁的给热系数($\text{J}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K}$); T_w 为反应器器壁的温度(K)。

二维拟均相反应器模型为一偏微分方程组^[10], 对于上述方程组的求解使用有限差分方法中的Crank-Nicolson法, 首先将偏微分方程组转化成代数方程组, 然后进行求解, 求解过程在Matlab中实现。

2.2 模拟结果与分析

二维拟均相反应器模拟的结果如图4、图5。



1— $z=1.44$ m; 2— $z=2.304$ m; 3— $z=2.88$ m

图4 不同轴向距离处甲苯转化率随径向的分布

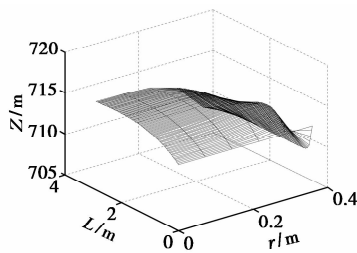


图5 反应温度随轴径向位置的分布

图4显示了甲苯的转化率在不同的轴向位置处随反应器径向的变化。由图中可以看出, 随着径向位置的变化, 甲苯转化率在靠近反应器中心处变化较为缓慢, 有略微上升的趋势, 但在靠近反应器器壁处甲苯的转化率出现较大幅度的变化。另外, 在同一径向位置, 随着轴向距离的增加, 甲苯的转化率不断升高, 这与一维拟均相反应器模拟的结果相似。图5反映了温度随轴径向位置的变化, 在同一径向处温度随轴向的变化同样与一维拟均相模型具有相似的趋势, 而在同一轴向处, 随着径向位置的变化反应温度不断下降, 并且在器壁处具有较大的下降趋势。在本模型中, 最简单的层流流动形式被应用, 由反应器的中心到器壁流体的流动速度由大逐渐变小, 并在器壁处趋近于零, 由于这种流体流动的存在, 使反应物料在不同的径向位置具有不同的接触时间, 与流动速度分布相反, 反应的接触时间由反应器中心到器壁逐渐增加, 因此甲苯的转化率和反应

温度在器壁处有很大的变化, 另外, 由于径向扩散和热传导的存在, 也对反应具有一定的影响, 同时反应的发生也影响了扩散和热传导的过程。

3 结论

对于一维拟均相反应器模拟, 可以得到甲苯转化率、各种物质的摩尔含量及反应温度随反应器轴向的变化规律, 随着反应器轴向距离的变化, 反应接触时间增加, 甲苯转化率不断提高, 但同时副反应也逐渐加强, 从而使对二甲苯的摩尔含量及反应温度的变化达到最大值。从二维拟均相反应器的模拟中可以看出, 甲苯转化率、各种物质的摩尔含量及反应温度在反应器轴向上的分布与一维拟均相反应相似, 在反应器径向上由于流体流动、径向扩散和热传导的存在, 使得甲苯转化率、各种物质的摩尔含量及反应温度与反应器中心具有不同的数值, 在反应器径向上分别呈现出不同的分布规律, 流体流动、传质过程、传热过程和反应之间相互影响。

参考文献

- [1] 陈庆龄, 孔德金, 杨卫胜. 对二甲苯增产技术发展趋向[J]. 石油化工, 2004, 33(10): 909-91.
- [2] 蔡目荣. 对二甲苯的生产技术进展与市场分析[J]. 当代石油石化, 2002, 10(3): 28-31.
- [3] 徐坡, 牛瑞国. 对二甲苯市场概况及发展[J]. 聚酯工业, 2009(5): 1-4.
- [4] Young L B, Butter S A, Kaeding W W. Shape Selective Reactions with Zeolite Catalysts: III. Selectivity in Xylene Isomerization, Toluene-methanol alkylation, and toluene disproportionation over ZSM-5 zeolite catalysts[J]. J Catal, 1982, 76(2): 418-432.
- [5] Breen J, Burch R, Kulkarni M, et al. Enhanced para-Xylene selectivity in the toluene alkylation reaction at Ultralow Contact time [J]. J Am Chem Soc, 2005, 127(14): 5020-5021.
- [6] Wei J A. Mathematical Theory of Enhanced para-Xylene Selectivity in Molecular Sieve Catalysts[J]. J Catal, 1982, 76(2): 433-439.
- [7] Ramakrishna M, Subhash B, Musti S R. Kinetics of Deactivation of Methylation of Toluene over H-ZSM-5 and hydrogen Mordenite Catalyst[J]. Ind Eng Chem Res, 1991, 30(2): 281-286.
- [8] Steol J L, Uguina M A, Valverde J L, et al. Kinetics of Toluene Alkylation with Methanol over Mg-Modified ZSM-5 [J]. Ind Eng Chem Res, 1993, 32(11): 2548-2554.
- [9] 曹劲松, 张军民, 许磊, 等. 甲苯甲醇烷基化制对二甲苯反应器的选择[J]. 石油化工技术与经济, 2010, 26(6): 16-18.
- [10] 黄华江. 实用化工计算机模拟[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 132-190. ■