

Б. Ш. КЕДЕЛЬБАЕВ, С. К. ТУРТАБАЕВ, Д. Е. КУДАСОВА, А. Т. МАСЕНОВА

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА ДО МЕТИЛЦИКЛОГЕКСЕНА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ Re-КАТАЛИЗАТОРАХ

Проведена оптимизация процесса гидрирования толуола на модифицированных рениевых катализаторах методом математического планирования. Определены основные технологические параметры и получено регрессивное уравнение второго порядка.

Ускоренные темпы развития химической технологии обусловливают создание новых и совершенствования существующих процессов при минимальных сроках введения их в практику, что связано с большим объемом экспериментальных исследований.

Одним из путей успешного решения этой актуальной задачи является автоматизация экспериментальных исследований, связанная с широким применением и использованием современных математико-кибернетических методов анализа и электронных вычислительных комплексов [1–3].

Большое количество экспериментальных задач в химии и химической технологии формулируется как задача оптимизационная: определение оптимальных условий процесса, оптимального состава композиции и т.д., процесс исследования обычно развиваются на отдельные этапы, что по-

зволяет проделать эксперимент под оптимальным управлением.

Таким образом, планирование эксперимента позволяет варьировать одновременно все факторы основных факторов и эффектов взаимодействия. Таким образом, применение методов планирования значительно повышает эффективность эксперимента. При планировании по схеме полного факторного эксперимента (ПФЭ) реализуется всевозможные комбинационные факторы на всех выбранных для исследования условий. Необходимое количество опытов номера при ПФЭ определяется по формуле:

$$N = n^k, \quad (1)$$

где n – количество уровней; k – число факторов.

Если эксперименты проводятся только на двух уровнях, при двух значениях факторов и при

этом в процессе эксперимента осуществляются все возможные комбинации из k факторов, то постановка опытов по такому плану называется полным факторным экспериментом типа 2^k , уровни факторов представляют собой границы исследуемой области по данному технологическому параметру.

Обычно эксперимент, реализованный для определения оптимальных условий процесса, можно адекватно описать полиномом второго порядка. При этом число опытов номера должно быть не меньше числа определяемых коэффициентов в уравнении регрессии второго порядка для k факторов

$$Y = b_0 + \sum b_i x_i + \sum b_{ij} x_i x_j + \sum x_i^2.$$

Коэффициенты уравнения регрессии служат оценками для соответствующих коэффициентов уравнений теоретической регрессии

$$m_y = \beta_0 + \sum \beta_k x_k + \sum \beta_{kk} x_k^2. \quad (2)$$

Если почти стационарную область адекватно можно описать уравнением регрессии второго порядка, тогда становятся значимыми определенные по эксперименту эффекты взаимодействия факторов и квадратичные эффекты.

Это позволяет установить факт нахождения в почти стационарной области. Близость почти стационарной области можно установить дополнительно к факторному плану 2^k или 2^{k-3} опыты в центре плана и вычислить среднее y^0 .

Для определения поверхности отклика полиномами второго порядка независимые факторы в планах должны принимать не менее трех разных значений.

Полный факторный эксперимент 3^k требует слишком большого числа опытов, намного превышающих число определяемых коэффициентов.

Сократить число опытов можно, если воспользоваться композиционными планами, предложенными Боксом и Уилсоном. Ядро таких планов составляет ПФЭ 2^k при $k < 5$ и полуrepлика от него при $k \geq 5$, если линейное уравнение регрессии оказалось неадекватным, необходимо:

1) Добавить $2k$ звездных точек, расположенных на координатных осях факторного пространства. Координаты звездных точек: $(\pm \alpha, 0, \dots), (0 \dots 0 \pm \alpha)$, где α – расстояние от центра плана до звездной точки – звездное плечо.

2) Увеличить число экспериментов в центре плана.

В качестве факторов, от которых зависит выход метилциклогексена, были выбраны следующие:

z_1 – температура процесса, К;

z_2 – давление водорода, МПа;

z_3 – концентрация катализатора, %;

z_4 – объемная скорость реагента, м³/с.

Координаты центра плана, интервального варьирования и уровни варьирования приведены в таблице.

Координаты центра плана, интервального варьирования и уровни варьирования

Наименование	z_1	z_2	z_3	z_4
z_j^0	423	4	6	0,4
Δz_j^0	303	2	4	0,2
+1	453	6	10	0,5
-1	393	2	2	0,1
+1,61	563	9,7	16,1	0,81
-1,61	466	3,2	3,2	0,16

План и результаты эксперимента

y_1 – конверсия толуола, %;

y_2 – селективность, %.

Параметры плана следующие:

$$K = 4, n_0 = 4, \alpha = 1,64; N = 28.$$

В результате вычислены и получены следующие уравнения регрессии, адекватность которых эксперименту установлено по критерию Фишера. Табличное значение критерия Фишера $F_{\text{табл}} = 8,61$ для уровня значимости $p=0,05 f_1=20, f_2=3$ и $f_1=22, f_2=3$.

Для определений условий максимального выхода метилциклогексена примем в уравнениях регрессии, характер которых ясен: $x_2 = x_4 = 0$.

Для Re-катализатора модифицированным титаном на носителе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ эксперимента, получим уравнения регрессии.

Тогда уравнения регрессии примут вид:

$$y_1 = 90,2 + 2,1x_1 + 1,94x_2 + 4,04x_3 - 3,13x_1^2 - 2,54x_2^2 - 2,89x_3^2. \quad (3)$$

Условие экстремума для y_1 имеет вид:

$$\begin{cases} \frac{\partial y_1}{\partial x_1} = 0, \\ \frac{\partial y_1}{\partial x_3} = 0. \end{cases} \quad (4)$$

Тогда

$$\begin{cases} 2,1 - 2 \cdot 3,13x_1 = 0 \\ 4,4 - 2 \cdot 2,89x_3 = 0 \end{cases} \quad (5)$$

Решая данную систему уравнений, получим: $x_1=0,33$; $x_3=-0,75$, следовательно, оптимальные условия $x_1=0,33$; $x_2=x_4=0$; $x_3=-0,75$.

Возвращаясь к естественным переменным z_j по формуле:

$$z_j = z_j^0 + x \cdot \Delta z_j. \quad (6)$$

Тогда

$$z_1 = 423 + 0,33 \cdot 30 = 433 \text{ К};$$

$$z_2 = 4 + 0,2 = 4 \text{ МПа};$$

$$z_3 = 6 - 0,75 \cdot 2 = 3\%;$$

$$z_4 = 0,4 \text{ м}^3/\text{с}$$

и выход метилциклогексена $y_1=24\%$.

Для Re-катализатора с модифицированным марганцем на носителе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ эксперимента, получим уравнения регрессии

$$y_2 = 87,2 + 1,98x_1 + 1,94x_2 + 4,01x_3 - 3,43x_1^2 - 2,64x_2^2 - 3,01x_3^2 - 8,31x_4^2. \quad (7)$$

Тогда условие экстремума

$$\frac{\partial y_1}{\partial x_1} = 0, \quad \frac{\partial y_1}{\partial x_2} = 0, \quad \frac{\partial y_1}{\partial x_3} = 0, \quad \frac{\partial y_1}{\partial x_4} = 0, \quad (8)$$

Подставляя значения частных производных, получим

$$\begin{cases} 2,01 - 2 \cdot 3,26x_1 = 0 \\ 1,86 - 2 \cdot 2,85x_2 = 0 \\ 4,56 - 2 \cdot 2 \cdot 4,61x_3 = 0 \\ x_4 = 0 \end{cases}$$

Решаем систему, получим $x_1=0,56$; $x_2=0,12$; $x_3=-0,86$.

Возвращаясь к натуральным переменным, получим

$$\begin{array}{ll} z_1 = 433 \text{ К} & P_{\text{оп}} = 4 \text{ МПа} \\ z_2 = 5,2 \text{ МПа} & T_{\text{оп}} = 180^\circ\text{C} \\ z_3 = 2,7 \% & C_{\text{оп}} = 3 \% \\ z_4 = 0,4 \text{ м}^3/\text{с} & \end{array}$$

При этом выход метилциклогексена 21 %.

Находим выход метилциклогексена в процессе гидрирования толуола.

Для Re-катализатора на носителе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ эксперимента, получим уравнения регрессии

$$y_3 = 82,3 + 2,01x_1 + 1,86x_2 + 4,56x_3 - 3,26x_1^2 - 2,85x_2^2 - 4,61x_3^2 - 6,41x_4^2. \quad (9)$$

Тогда условие экстремума имеет

$$\frac{\partial y_1}{\partial x_1} = 0, \quad \frac{\partial y_1}{\partial x_2} = 0, \quad \frac{\partial y_1}{\partial x_3} = 0, \quad \frac{\partial y_1}{\partial x_4} = 0. \quad (10)$$

Подставляя значения частных производных получим:

$$\begin{cases} 2,01 - 2 \cdot 3,26x_1 = 0 \\ 1,86 - 2 \cdot 2,85x_2 = 0 \\ 4,56 - 2 \cdot 2 \cdot 4,61x_3 = 0 \\ x_4 = 0 \end{cases}$$

Решение имеет вид $x_1=0,31$; $x_2=0,33$; $x_3=-0,49$.

Возвращаясь к натуральным переменным получим:

$$\begin{array}{ll} z_1 = 428 \text{ К} & P_{\text{оп}} = 4 \text{ МПа} \\ z_2 = 5 \text{ МПа} & T_{\text{оп}} = 200^\circ\text{C} \\ z_3 = 4 \% & C_{\text{оп}} = 3 \% \\ z_4 = 0,4 \text{ м}^3/\text{с} & \end{array}$$

при этом выход метилциклогексена $y_1=16\%$.

Показано, что наиболее активным катализатором является Re-катализатор модифицированный титаном на носителе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и при этом оптимальные условия гидрирования являются следующие параметры:

Температура 433 К, давление 4 МПа, концентрация Ti 3 % и выход метилциклогексена $y_1=24\%$ $\text{Re-Ti}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $P_{\text{оп}}=4 \text{ МПа}$ $T_{\text{оп}}=180-160^\circ\text{C}$ $C_{\text{оп}}=3\%$.

Таким образом, в результате математического моделирования гидрирования толуола, нанесенными рениевыми катализаторами на носителях, модифицированных марганцем и титаном, показано, что наиболее активным оказался катализатор на носителе, модифицированным титаном. Это, возможно, связано с большим адсорбирующими свойством титана к водороду. Наночастицы титана являются своеобразными аккумуляторами водорода, что позволяет обеспечить высокую активность процесса гидрирования.

ЛИТЕРАТУРА

- Ахназаров С.А., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высшая школа, 1985. 159 с.
- Бондарь А.Г., Столяхина Г.А. Планирование эксперимента в химической технологии. Киев: Высшая школа, 1976. 184 с.
- Рузинов Л.П., Слободчикова Р.И. Планирование эксперимента в химии и технологиях. М.: Химия, 1980. 280 с.
- Кедельбаев Б.Ш., Шертаева Н.Т., Уразбаева К.А. Разработка метода синтеза катализаторов для получения промышленно-важных продуктов // Поиск. 2002. № 1. С. 8-10.
- Ибрагимова Д.И., Кедельбаев Б.Ш. Оптимизация процесса гидрирования ксилозы на сплавных катализаторах // «Вестник» МКТУ им. Х. Ясави. 2006. № 3. С. 51-53.

Резюме

Математикалық жобалау әдісімен модифицирленген рений катализаторларында толуолды гидрлеудің оптимизациялық процесі келтірілген. Негізгі технологиялық параметрлер анықталып, екінші реттіліктің регресивті теңдеуі алынды.

Summary

In this article the optimization of hydrogenation process of toluene on modified rhenium catalysts by method of mathematical planning is carried out. The basic technological parameters are determined and regressive equation of the second order is received.

ЮКГУ им. М. Аuezова

Поступила 27.10.09г.