

乙苯脱氢制苯乙烯工业生产过程的模拟与优化

刘延跃¹⁾ 张 晶²⁾ 魏寿彭³⁾

(1) 北京惠龙宝科技开发有限公司, 北京 100029; 2) 中石油吉化有机化工厂, 吉林 132022;

3) 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘 要: 利用建立的乙苯脱氢反应动力学模型, 对乙苯脱氢制苯乙烯反应过程进行了计算机模拟, 借助流程模拟软件 ASPEN PLUS 10.1, 在灵敏度分析的基础上确定了苯乙烯生产过程的最佳操作条件。

关键词: 乙苯; 苯乙烯; 模拟; 优化

中图分类号: TQ 018; TQ 241

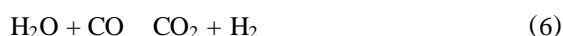
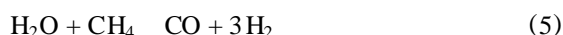
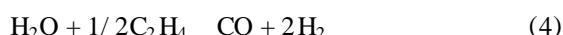
1 乙苯脱氢反应机理与动力学模型

鉴于乙苯脱氢制苯乙烯反应对苯乙烯生产具有举足轻重的指导意义, 因此, 前人已对乙苯脱氢制苯乙烯的反应机理与动力学做了大量的卓有成效的研究工作^[1,2]。研究工作表明, 乙苯脱氢生成苯乙烯与氢的反应为可逆、吸热反应:



$$H = 124.9 \text{ kJ/mol} \quad (600^\circ\text{C})$$

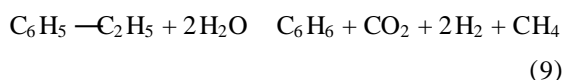
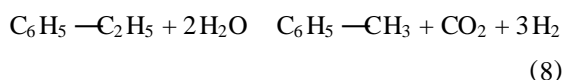
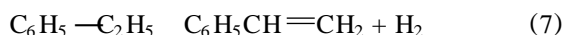
工业上, 为提高苯乙烯的生成速率均使用脱氢催化剂, 此时与主反应进行的同时, 尚存在一系列的副反应:



反应在水蒸气存在下进行。水蒸气的作用是: 降低乙苯分压, 有利于反应向生成苯乙烯方向进行; 减少热裂解反应; 提供反应所需热量; 清除催化剂表面的沉积炭, 使其转化成二氧化碳和氢。

为建立乙苯脱氢反应动力学模型, 大多数的研究工作均在突出乙苯脱氢生成苯乙烯主反应的同时, 只考虑乙苯与水反应生成苯或甲苯这 2 个主要副反应。其中, 90 年代工业上最具有代表性的动力学模型为根据 ABB 公司的主副反应所建立的模

型^[3]。其主副反应为

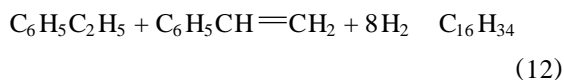
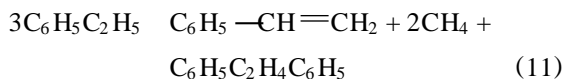


主反应的动力学模型为

$$r_1 = k_1 (p_B - p_C p_A / K_P) (K_A + K_B p_B + K_C p_C)^{-n} \quad (10)$$

式中: r_1 为生成苯乙烯的反应速率; K_P 为反应平衡常数; k_1 为生成苯乙烯的反应速率常数; p_B 为乙苯分压; p_C 为苯乙烯分压; p_A 为氢气分压; K_A 、 K_B 、 K_C 为氢、乙苯、苯乙烯的吸附平衡常数。

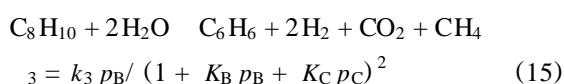
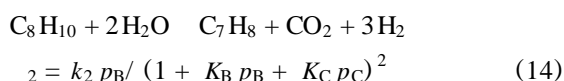
为对乙苯脱氢制苯乙烯工业生产过程进行计算机模拟, 在选用 ABB 公司主副反应 (7) ~ (9) 的基础上, 增加了两个高沸物和聚合物生成的副反应:



进而提出了 (13) ~ (17) 5 个供计算机模拟用的反应动力学模型:

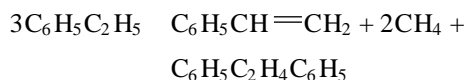
$$\text{C}_8\text{H}_{10} \rightleftharpoons \text{C}_8\text{H}_8 + \text{H}_2$$

$$r_1 = k_1 (p_B - p_C p_A / K_P) / (1 + K_B p_B + K_C p_C)^2 \quad (13)$$

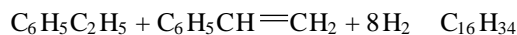


收稿日期: 2000-03-06

第一作者: 男, 1964 年生, 工学硕士



$$r_4 = k_4 p_B \quad (16)$$



$$r_5 = k_5 p_B \quad (17)$$

在式(13)~(17)中, r_1, r_2, r_3, r_4, r_5 分别为生成苯乙烯、甲苯、苯、高沸物、聚合物的反应速率; k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 分别为生成苯乙烯、甲苯、苯、高沸物、聚合物的反应速率常数。

2 乙苯脱氢过程的计算机模拟

苯乙烯工业生产装置的模拟与优化始于 90 年代初^[4,5]。尤其是多段(多数为两段)负压操作的乙苯脱氢径向绝热反应器^[6],其设计与生产操作大多在计算机的辅助下进行。其中, LUMMUS 公司的 SM GAINTM 软件就是 ABB LUMMUS CREST INC. 的技术部为苯乙烯装置开发的离线模拟与优化软件。当然,这类离线调优软件也可借助 ASPEN PLUS, HYSIM, PRO - 等商品化软件自行开发^[7]。

为使工业苯乙烯装置运行在最佳状态,以国内吉化有机化工厂引进的年产 10 万 t 苯乙烯装置为研究对象,以 ASPEN PLUS 10.1 为软件平台,对乙苯脱氢过程进行计算机模拟。

乙苯脱氢过程的计算机模拟是在 IBM PC 机上在 WINDOWS 支持下,对 ASPEN PLUS 10.1 软件进行二次开发后实施的。

将式(13)~(17)乙苯脱氢制苯乙烯工业生产过程的动力学模型写入 ASPEN PLUS 10.1 中,将吉化有机化工厂第一脱氢反应器 DC - 301,蒸汽过热器 HEATER 和第二脱氢反应器 DC - 302 的设备结构和给定的工艺操作条件写入 ASPEN PLUS 10.1 从而构成一个乙苯脱氢制苯乙烯系统。应用 ASPEN PLUS 10.1 对该给定系统进行模拟可得到如图 1~4 所示的结果。

表 1 与表 2 的数据表明,模拟计算结果与真实生产数据十分接近。

分析表 1 的数据可以看出:按目前的条件进行操作时,DC - 301 的负荷过量,温差过大,这表示 DC - 301 的操作不甚理想,并由此导致了 DC - 302 的负荷偏小,温降略显不足,其总的结果是 DC - 302

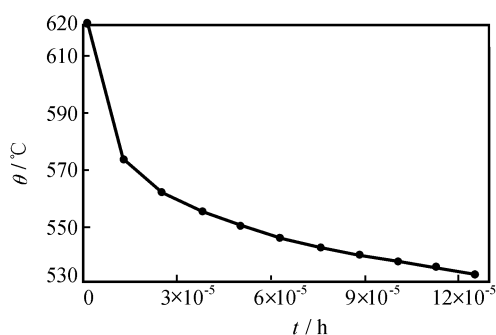


图 1 反应温度沿 DC - 301 催化剂床层的变化
Fig. 1 Distribution of temperatures along the catalyst-bed of DC - 301

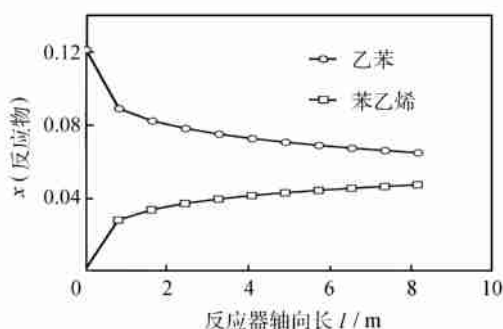


图 2 摩尔分数沿 DC - 301 催化剂床层的变化
Fig. 2 Distribution of concentrations of ethylbenzene and styrene along the catalyst-bed of DC - 301

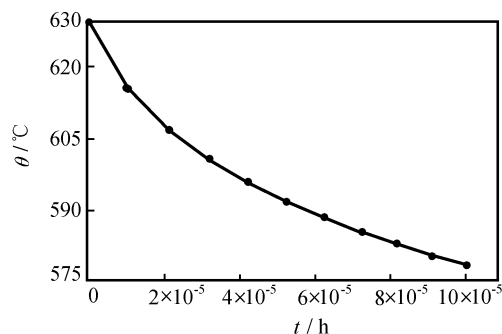


图 3 反应温度沿 DC - 302 催化剂床层的变化
Fig. 3 Distribution of temperatures along the catalyst-bed of DC - 302

出口物料中的乙苯含量略高,苯乙烯含量略低,并因此导致了目的产物苯乙烯收率偏低。至于副产品甲苯和苯的总量甚微,可认为其对苯乙烯装置的优化操作影响不大。

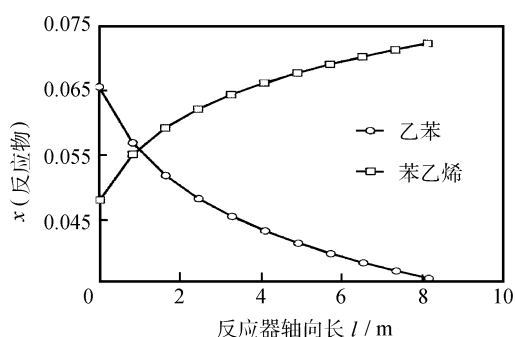


图4 摩尔分数沿 DC-302 催化剂床层的变化

Fig. 4 Distribution of concentrations of ethylbenzene and styrene along the catalyst-bed of DC-302

表1 DC-301, DC-302 温度模拟值与实测值比较

Table 1 Comparison of the simulating and measuring temperatures in the inlet and outlet of DC-301 and DC-302

设备编号		t (入口) /	t (出口) /	t /
DC-301	实测值	625	540	85
	模拟值	625	533.5	91.5
DC-302	实测值	630	575	55
	模拟值	630	578	52

表2 DC-302 出口物料摩尔分数模拟值与实测值比较

Table 2 Comparison of the simulating and measuring compositions in the outlet of DC-302

DC-302 出口物料	摩尔分数 x	
	实测值	模拟值
苯乙烯	67.58	62.7
乙苯	30.23	31.6
甲苯	1.73	1.96
苯	0.32	0.44

3 乙苯脱氢制苯乙烯生产过程优化

乙苯脱氢制苯乙烯为可逆吸热反应,反应在两段径向绝热反应器中进行。由于乙苯脱氢生成苯乙烯与氢气为体积增大的反应,负压操作和降低乙苯分压有利于反应向生成苯乙烯方向进行。又由于与主反应同时进行的尚有生成甲苯和苯的副反应,因此,选择一个活性好,选择性强的工业催化剂至关重要。正因为如此,工业上乙苯脱氢制苯乙烯生产过程欲运行在最佳状态,必须满足如下条件:

(1) 选择一个活性好、选择性强的工业脱氢催化

剂,该催化剂还应具有良好的稳定性和足够长的使用寿命。

(2) 反应应在尽可能低的绝对压力下进行。

(3) 必须保证足够高的初始反应温度,当反应温度降到某一给定值后,重新加热反应物料,使其升至新的初始反应温度后,再进入第二台径向绝热反应器中进行反应。

(4) 向反应原料中加入水蒸气,降低乙苯分压,提供反应热,去除催化剂表面的沉积炭,保证足够的水烃比。

吉化有机化工厂由 DC-301, HEATER, DC-302 组成的乙苯脱氢制苯乙烯反应系统的优化操作,同样也是遵循上述原则进行的。

借助 ASPEN PLUS 10.1,乙苯脱氢制苯乙烯反应系统的优化可用灵敏度分析方法进行,也可以通过优化计算直接进行。从该厂的实际情况出发,生产过程的优化是在灵敏度分析的基础上进行的。

表3是改变 DC-301, DC-302 入口温度和水蒸气用量的灵敏度分析结果。DC-301 的入口温度分别上下浮动 5, 取 620, 625 及 630 3 个值;DC-302 的入口温度分别上下浮动 5, 取 625, 630 及 635 3 个值;水蒸气的加入量分别上下浮动约 25%, 取 20 000 kg/h, 25 000 kg/h 及 30 000 kg/h 3 个值。这样共得到了 27 组模拟计算结果。

分析表3数据,不难看出:提高 DC-301 入口温度,加大水烃比有利于苯乙烯的生成,然而,所付出的代价是增加能耗和物耗。因此,脱氢系统的优化操作必须从全局的角度来考虑,方能取得最佳效果。

不言而喻,借助 ASPEN PLUS 10.1 也可在满足一定约束条件下进行以目标函数取极值为目标的直接优化计算。

4 结 论

(1) 在总结了前人提出的乙苯脱氢制苯乙烯反应机理与动力学的基础上,提出了一组新的能较好地反映工业生产实际的乙苯脱氢制苯乙烯生产过程的动力学模型。

(2) 以所提出的工业生产过程动力学模型为基础,对 ASPEN PLUS 10.1 软件进行了二次开发,建立了 DC-301—HEATER—DC-302 脱氢反应系统流程模拟软件,模拟计算结果与工业测量与分析结果较为接近,可反映工业生产真实情况。

表 3 灵敏度分析结果
Table 3 The results of sensitivity analysis

t/		水蒸气	苯乙烯单程	选择性/ %	苯乙烯单程	苯乙烯产量	乙苯单耗
DC - 301	DC - 302	$q_m/(\text{kg}\cdot\text{h}^{-1})$	转化率/ %		收率/ %	$/(\text{kg}\cdot\text{h}^{-1})$	/ kg
620	625	20 000	63. 48	94. 13	59. 76	11 933	1. 082 7
620	625	25 000	66. 23	94. 08	62. 97	12 574	1. 071 9
620	625	30 000	68. 62	95. 75	65. 71	13 121	1. 064 4
620	630	20 000	64. 60	93. 95	60. 70	12 119	1. 084 8
620	630	25 000	67. 37	94. 93	63. 96	12 771	1. 073 6
620	630	30 000	69. 80	95. 62	66. 75	13 328	1. 065 8
620	635	20 000	65. 72	93. 76	61. 63	12 306	1. 086 9
620	635	25 000	68. 53	94. 77	64. 95	12 969	1. 075 4
620	635	30 000	70. 98	95. 48	67. 78	13 533	1. 067 4
625	625	20 000	64. 16	94. 02	60. 33	12 046	1. 083 9
625	625	25 000	66. 91	94. 99	63. 56	12 691	1. 072 9
625	625	30 000	69. 32	95. 67	66. 32	13 243	1. 065 3
625	630	20 000	65. 27	93. 84	61. 25	12 231	1. 086 0
625	630	25 000	68. 05	94. 83	64. 53	12 886	1. 074 7
625	630	30 000	70. 48	95. 54	67. 34	13 447	1. 066 7
625	635	20 000	66. 39	93. 66	62. 18	12 416	1. 088 2
625	635	25 000	69. 20	94. 68	65. 52	13 082	1. 076 4
625	635	30 000	71. 66	95. 40	68. 37	13 651	1. 068 2
630	625	20 000	64. 84	93. 91	60. 90	12 160	1. 085 2
630	625	25 000	67. 61	94. 89	64. 15	12 810	1. 074 0
630	625	30 000	70. 02	95. 59	66. 94	13 366	1. 066 2
630	630	20 000	65. 95	93. 73	61. 82	12 343	1. 087 3
630	630	25 000	68. 74	94. 74	65. 12	13 004	1. 075 7
630	630	30 000	71. 18	95. 46	67. 95	13 568	1. 067 6
630	635	20 000	67. 06	93. 55	62. 73	12 526	1. 089 5
630	635	25 000	69. 87	94. 58	66. 09	13 196	1. 077 5
630	635	30 000	72. 34	95. 32	68. 96	13 770	1. 069 1

(3) 借助 ASPEN PLUS 10.1 软件对 DC - 301—HEATER—DC - 302 脱氢反应系统进行了灵敏度分析, 所得结果对指导和优化生产操作具有重要意义。

参 考 文 献

[1] Clough D E, Ramirez W F. Mathematical modeling and optimization of the dehydrogenation of ethylbenzene to form styrene. A I ChE J, 1976, 22(6): 1097 ~ 1105

[2] 刘中琦, 袁永根, 郑家倬, 等. 乙苯催化脱氢制苯乙烯的动力学研究. 催化学报, 1983, 4(2): 107 ~ 115

[3] Elnashaie SSEH, Abdalla B K, Hughes R. Simulation of the industrial fixed bed catalytic reactor for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene: Heterogeneous dusty gas model. Ind Eng Chem Res, 1993, 32(11): 2537 ~ 2541

[4] Sundaram K M, Sardina H, Fernandez-Baujin J M, et al. Styrene plant simulation and optimization. Hydrocarbon Processing, 1991(1): 93 ~ 97

[5] 杨金根, 黄祖耀. 乙苯脱氢制苯乙烯绝热式反应器的数学模型. 华东理工大学学报, 1994, 20(4): 159 ~ 163

[6] 朱中南, 吴民权, 张浩, 等. 工业反应过程的开发方法 负压法乙苯脱氢绝热反应器的开发. 石油化工,

1994, 23(3): 173 ~ 181

版社, 1994

[7] 魏寿彭. 石油化工生产过程最优化. 北京: 中国石化出

Simulation and optimization of industrial production process of dehydrogenation of ethylbenzene to styrene

LIU Yan-yue¹⁾ ZHANG Jing²⁾ WEI Shou-peng³⁾

(1) Beijing HuiLongbao Technology Development Ltd. , Cop. , Beijing 100029 ;

2) China Petroleum Jilin Organic-Chemicals Plant , Jilin 132022 ;

3) College of Chemical Engineering , Beijing University of Chemical Technology , Beijing 100029 , China)

Abstract: The computer simulation for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene reaction process is established by using kinetic model of dehydrogenation of ethylbenzene provided by authors. By using simulating software ASPEN PLUS 10.1, on the basis of sensitivity analysis, the optimal operating condition for styrene production process is determined.

Key words: ethylbenzene; styrene; simulation; optimization

(上接第 5 页)

Effect of tube diameter on performances of Lurgi type reactor for methanol synthesis

LI Jian-wei¹⁾ LI Cheng-yue¹⁾ JIANG Xiao-chuan²⁾

(1) College of Chemical Engineering , Beijing University of Chemical Technology , Beijing 100029 ;

2) Lunan Chemical Fertilizer Plant , Tengzhou 277527 , China)

Abstract: Based on the two-dimensional heterogeneous mathematical model of a fixed-bed reactor, it was investigated that how the reaction-tube diameter influenced the performance of Lurgi type reactor for methanol synthesis, loaded with domestic C302 Copper-based catalyst. For equal volume of loaded catalyst, with the increase of reaction-tube diameter, the hot-point temperature and the radial temperature difference of catalytic bed rise, the location of the hot-point moves towards the reactor outlet, the production per day of a reactor has a dropping trend, but the number of reaction-tube needed reduces rapidly. Because of the limit of catalyst active temperature, the reaction-tube diameter has an upper limit, and to the C302 catalyst the upper size is about 60 mm.

Key words: methanol synthesis; fixed-bed reactor; two-dimensional mathematical model