

## МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ВИНИЛАЦЕТАТА В НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

В.А.Лавров, Г.С.Яблонский, В.И.Быков, В.А.Хохлов, Г.Е.Пахреева, С.С.Манукян

Процесс парофазного синтеза винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты проводится в промышленности как в неподвижном, так и псевдооживленном слое цинкацетатного угольного катализатора.

В литературе имеется ряд исследований, посвященных детальному механизму и кинетике реакции /1-4/.

В качестве исходного уравнения для моделирования было принято уравнение вида Ленгмюра - Хиншельвуда, полученное в НПО "Пластполимер" Н.В.Ливеровской с сотрудниками на основании экспериментов на проточно-циркуляционной установке. Константы кинетического уравнения определялись нами на ЦЕМ "Мир" методом конфигураций /5/ и на ЦЕМ "Минск-2" по комбинированной программе<sup>х/</sup>. Были найдены три совокупности констант, с одинаковой точностью описывающие экспериментальные данные.

В процессе работы катализатора его каталитическая активность уменьшается. Это объясняется двумя причинами /6,7/:

1/ сублимацией ацетата цинка с поверхности катализатора;

2/ химической дезактивацией например, полимеризацией ацетилена и продуктов реакции на поверхности катализатора. В работе /8/ по данным /6/ было получено описание дезактивации катализатора.

Кинетическая модель реакции синтеза винилацетата, учитывающая изменение активности катализатора по указанному описанию, имеет вид:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = K_c f(x, T, m, p), \quad /1/$$

$$\frac{\partial K_c}{\partial t} = -K_c K_p e^{-\frac{E_p}{RT}}, \quad /2/$$

где  $m$  - мольное отношение ацетилен /уксусная кислота;

$x$  - степень превращения уксусной кислоты;

$l$  - длина трубки;

$p, T$  - давление и температура в слое катализатора;

$t$  - астрономическое время;

$K_c$  - константа, учитывающая уменьшение скорости реакции вследствие "старения" катализатора;

<sup>х/</sup> Программа разработана в ИК СО АН СССР В.И.Бибиным.

$K_p, E_p$  - параметры аррениусовского выражения для константы /по данным /6/ при  $m = 3$ ,  $E_p = 25000$  кал/моль,  $K_p = 9,54 \cdot 10^9$  л/сутки/

Отличительной особенностью используемой кинетической модели является то, что скорость изменения активности зависит здесь только от условий проведения процесса /температуры и концентрации активной соли, пропорциональной константе  $K_c$  /.

Кинетическое уравнение в рабочем диапазоне температур и концентраций реагентов /  $T = 170-230^\circ$ ,  $X = 0 + 0,8$ / имеет порядок по уксусной кислоте, близкий к нулевому.

Математическое описание процесса. Процесс синтеза винилацетата идет в кинетической области. Для описания процесса примем модель идеального вытеснения.

Теплоемкость реакционной смеси рассчитывалась как аддитивное свойство. При этом учитывалось то обстоятельство, что газообразная уксусная кислота представляет собой смесь мономера и димера, находящуюся в состоянии равновесия.

Ее теплоемкость определялась по зависимостям /9/. В рабочем диапазоне параметров /  $T = 443 - 503^\circ\text{К}$ ,  $m = 3 + 8$ ,  $X = 0 + 0,8$ / теплоемкость уксусной кислоты была аппроксимирована полиномом:

$$C_{p_{ук}} = 313,5 - 1,14T + 526N + 440^{-3}T^2 - 0,94TN - 93N^2 \quad /3/$$

где

$$N = \frac{1}{m - X}$$

Общий коэффициент теплоотдачи рассчитывался по методике Яги/10/. Система дифференциальных уравнений, соответствующих модели идеального вытеснения, решалась на ЭВМ "Минск-2" методом Рунге-Кутты. Падение активности катализатора учитывалось по уравнению /2/.

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных показало, что модель идеального вытеснения, учитывающая изменение активности катализатора, обладает удовлетворительной точностью.

Влияние параметров процесса. На модели исследовалось влияние параметров процесса на профили степени превращения и температуры по длине реактора /рис. 1 - 2/.

Степень превращения уксусной кислоты значительно возрастает с увеличением избытка ацетилен. Эта зависимость в рабочем диапазоне параметров /  $m = 3 + 6$ ,  $X \leq 0,8$ / является линейной. Максимальная температура с ростом  $m$  увеличивается, однако эта зависимость выражена слабо, особенно в начале работы катализатора. Зависимость степени превращения от длины трубки на участке  $L = 3 - 6$  м близка к линейной.

Начальная температура реакционной смеси /  $T_0$  / существенно влияет на конечную степень превращения  $X_k$  /рис. 2/. Так, увеличение  $T_0$  на  $15^\circ\text{С}$  вызывает рост  $X_k$  на  $0,05$  /прямая 1/. В то же время максимальная температура в слое практически не зависит от началь-

ной температуры смеси.

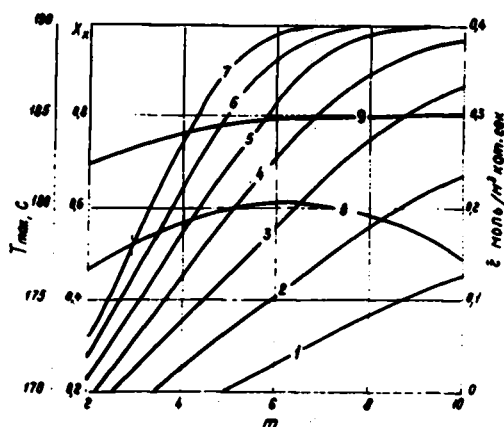


Рис. 1. Влияние мольного отношения на степень превращения, температуру и удельную производительность:

- 1-7 - степени превращения на длине слоя от 2 до 8 м;
- 8 - температура "горячей точки";
- 9 - средняя по слою удельная производительность катализатора /  $\ell = 5,8$  м/.

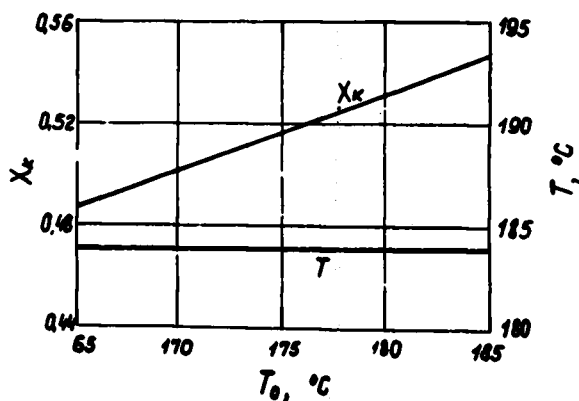


Рис. 2. Влияние начальной температуры парогазовой смеси на степень превращения и температуру:

- 1 - степень превращения на длине слоя 5,8 м;
- 2 - температура "горячей точки".

Выбор максимального допустимого внутреннего диаметра трубки ВДТ  
 Выбор ВДТ осуществляется на основе математического описания,

учитывающего перенос тепла и вещества в слое катализатора по методике, описанной в работе /11/.

Эта методика представляет собой:

1/ расчет полей температур при различных ВДТ и определение параметрической чувствительности каждого из расчетных вариантов;

2/ выбор максимально допустимого ВДТ по условию допустимой параметрической чувствительности;

3/ при условии линейной зависимости отклонений максимальной температуры от отклонений параметров выбор ВДТ осуществляется по уравнению:

$$\sum_{i=1}^n a_i \frac{\partial T_{max}}{\partial u_i} \leq \Delta T_{max}, \quad /4/$$

где  $\frac{\partial T_{max}}{\partial u_i}$  - параметрическая чувствительность максимальной температуры "горячей точки" /к параметру  $u_i$  ;

$a_i$  - точность, с которой поддерживается параметр  $u_i$  ;

$\Delta T_{max}$  - максимально допустимое отклонение температуры "горячей точки" /принималось, что  $\Delta T_{max} = 5^{\circ}\text{C}$ /.

В расчетах принималось, что точность поддержания параметров соответственно равна: по температуре хладагента -  $2^{\circ}\text{C}$ , по линейной скорости -  $0,5 \text{ моль/м}^2 \cdot \text{сек}$ , по мольному отношению ацетилен-уксусная кислота -  $0,225$ .

Расчет поля температур производился на основе квазигомогенной модели, учитывающей продольный и радиальный перенос тепла и вещества, аналогично работе /12/. В описании учитывалось также изменение физико-химических свойств реакционной смеси и теплофизических свойств слоя катализатора по длине реактора.

Система дифференциальных уравнений, представляющих математическое описание, решалась переходом к нестационарной задаче. Для решения последней использовалась модификация метода сеток - метод дробных шагов. Типичное поле температур в трубке реактора, рассчитанное по этой модели, приведено на рис. 3.

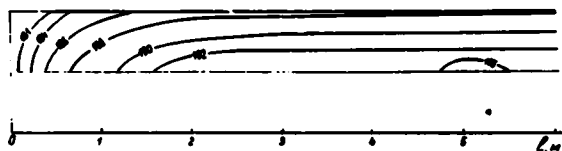


Рис. 3. Поле температур в трубке диаметром 34 мм.

Полученные величины параметрической чувствительности и максимальные отклонения температуры "горячей точки" для труб диаметром 34, 40 и 45 мм даны в табл. I.

Т а б л и ц а I

Параметрическая чувствительность	$\phi 34\text{мм}$	$\phi 40\text{мм}$	$\phi 45\text{мм}$	$a_i$	$a_i \cdot \partial T_{\max} / \partial u_i$		
					$\phi 34\text{мм}$	$\phi 40\text{мм}$	$\phi 45\text{мм}$
$\partial T_{\max} / \partial w_0$	2,1	3,7	4,5	0,5	1,05	1,85	2,25
$\partial T_{\max} / \partial T_x$	0,45	1,1	1,8	2	0,90	2,20	3,60
$\partial T_{\max} / \partial m$	0,01	0,02	0,03	0,225	0,02	0,04	0,07
Суммарное отклонение $\Delta T_{\max}$	-	-	-	-	1,97	4,09	5,92

Из табл. I видно, что максимально допустимое значение ВДТ, при котором  $\Delta T_{\max} < 5^\circ\text{C}$ , составляет 40 мм. Это значение подтверждает правильность выбора диаметра трубки для промышленного реактора /34мм/, сделанного ранее на основе опытных данных.

Оптимизация процесса. Целью оптимизации данного процесса, характеризующегося падением каталитической активности в ходе работы, является определение изменения во времени параметров процесса - температуры, расхода реакционной смеси и мольного отношения реагентов.

Критерием оптимизации был выбран средний /за полное время цикла работы катализатора/ доход /13/. Критерий имеет вид:

$$I_1 = \frac{1}{\tau_4} \int_0^{\tau_p} \frac{w_0}{m+1} (a_1 x_k - a_2 m - a_3) dt - \frac{u_4}{\tau_4}, \quad /5/$$

где  $\tau_4$  - полное время цикла /включая перегрузку катализатора/,  
 $\tau_4 = \tau_p + \tau_0$

$\tau_p$  - время работы катализатора;

$\tau_0$  - время на перегрузку катализатора;

$w_0$  - расход реакционной смеси.

Отличительной чертой выбранного критерия является то, что он позволяет учесть технологические особенности процесса и, прежде всего, влияние узла ректификации. Критерий отражает зависимость характеристик этого узла /энергетические затраты, потери винилацетата и возвратной уксусной кислоты/ от конечной степени превращения. Коэффициенты выражения /5/ для критерия найдены по технико-экономическим показателям действующих производств.

В качестве второго возможного критерия оптимизации была использована средняя, за полное время цикла, удельная производительность

$$I_2 = \frac{a_5}{\tau_4} \int_0^{\tau_p} \frac{w_0 x_k}{m+1} dt. \quad /6/$$

Задача оптимизации сводится к нахождению экстремума функционала  $I_1$ , или  $I_2$ , зависящих от нескольких неизвестных функций:

$$T(t); m(t); w_0(t).$$

При этом из технологических соображений накладываются ограничения:

$$T \leq 230^\circ\text{C}; \quad w_0 \leq w_{0np},$$

где  $w_{0np}$  - предельно допустимая /из условий гидравлического сопротивления системы/ величина расхода реакционной смеси.

Оптимизация процесса проводилась на основе кинетической модели /1,2/. В качестве метода оптимизации использовался принцип максимума Понтрягина /14/.

Сопряженная система дифференциальных уравнений в нашем случае имеет вид:

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial \ell} = -K_c \frac{\partial f(x, T, m, p, w_0)}{\partial x} \left( \frac{a_1}{\tau_4} + \frac{m+1}{w_0} \psi_1 \right), \quad /7/$$

$$\frac{\partial \psi_2}{\partial t} = -f(x, T, m, p, w_0) \left( \frac{a_1}{\tau_4} + \frac{m+1}{w_0} \psi_1 \right) + K_p e^{-\frac{E_p}{RT}} \psi_2 \quad /8/$$

с краевыми условиями:

$$\psi_1(\ell_k, t) = 0, \quad \psi_2(\ell, \tau_p) = 0, \quad /9/$$

Для того, чтобы управление  $T(\ell, t)$  было оптимальным относительно критерия /5/, необходимо, чтобы достигала максимума функция

$$H = f(x, T, m, p, w_0) \left( \frac{a_1}{\tau_4} + \frac{m+1}{w_0} \psi_1 \right) - \psi_2 K_p e^{-\frac{E_p}{RT}} \quad /10/$$

в каждой точке  $(\ell, t)$  при фиксированных фазовых переменных  $x, K_c$ .

Для оптимальности  $m(t)$ ,  $w_0(t)$  максимума должна достигать функция

$$H_1 = \int_0^{\ell_k} K_c f(x, T, m, p, w_0) \left( \frac{a_1}{\tau_4} + \frac{m+1}{w_0} \psi_1 \right) d\ell - \frac{w_0(a_2 m + a_3)}{\tau_4(m+1)}. \quad /11/$$

Численное решение краевой задачи /1/, /2/, /7/, /8/ осуществляется следующим образом. Сначала при некоторых заданных профилях  $T(\ell, t)$ ,  $m(t)$ ,  $w_0(t)$  методом характеристик интегрируются уравнения /1/ - /2/, при этом значения  $x$ ,  $K_c$  сохраняются в памяти ЭЦВМ. Затем производится обратное интегрирование системы /7/- /8/ с использованием заранее насчитанных  $x$ ,  $K_c$ . Поправка для  $T(\ell, t)$ ,  $m(t)$ ,  $w_0(t)$  делается из условий /10/-/11/. Описанный итерационный процесс продолжается до сходимости по  $T$ ,  $m$  и  $w_0$ .

Оптимальные решения. Оптимальные режимы процесса при длительности работы катализатора /  $\tau_p = 120$  суток/, принятой в промышленности, представлены на рис. 4.

Оптимальный температурный режим заключается в постепенном вначале, а затем ускоряющемся подъёме температуры от  $185$  до  $230^\circ\text{C}$ . С уменьшением длины цикла характер режима сохраняется, а средняя за цикл температура поднимается /рис. 5/. Оптимальный температурный профиль по длине трубки близок к изотермическому, а интенсивность тепловыделения мало меняется по длине /рис. 6/.

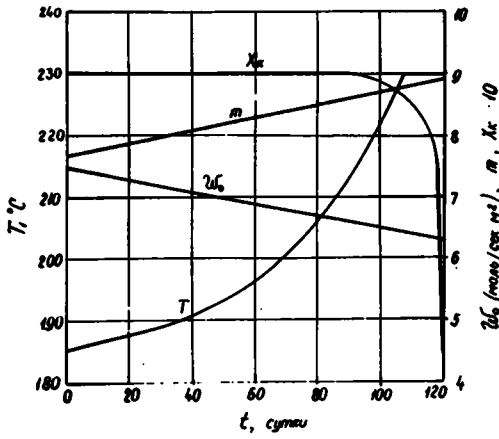


Рис. 4. Оптимальный режим процесса /  $l = 3$  м;  $\tau_p = 120$  суток/.

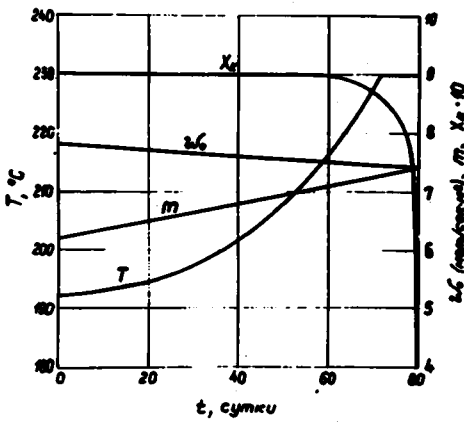


Рис. 5. Оптимальный режим процесса /  $l = 3$  м;  $\tau_p = 80$  суток/.

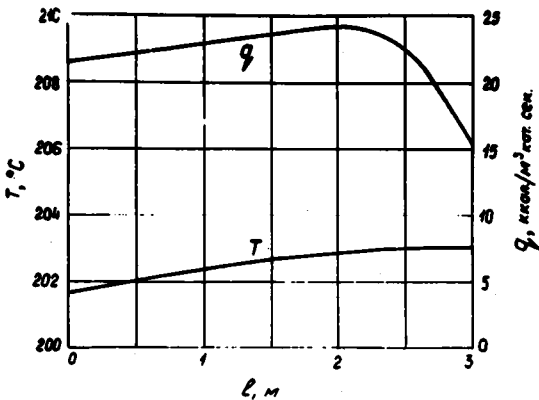


Рис.6. Оптимальный профиль температуры и соответствующее ему изменение интенсивности тепловыделения  $q$  по длине слоя.

Расчеты показывают, что оптимальным является монотонное увеличение мольного избытка ацетилена  $m$  при уменьшении скорости смеси  $W_0$  /см. рис.4,5/.

Закон оптимального управления процессом по варьируемым параметрам  $m$  и  $W_0$  и выходному параметру  $X_k$  можно сформулировать так: в течение большей части цикла поддерживать степень превращения постоянной. На конечном участке цикла, составляющем примерно 0,1 - 0,15 общей длины, степень превращения падает.

Аналогичная стратегия, т.е. поддержание постоянной конечной степени превращения в течение большей части цикла и падение ее в конце цикла, была получена при оптимизации процесса синтеза винилхлорида /15/. Падение степени превращения в конце цикла может быть объяснено выходом управления на ограничения.

Оптимальные величины мольного избытка ацетилена /6-9/ существенно выше принятых в промышленности /3-4/. Зависимость критерия от величин  $m$  и  $W_0$  /при оптимальном температурном режиме/ имеет оптимум /рис. 7, а,б/. Однако по скорости парогазовой смеси этот оптимум имеет пологий характер.

В промышленных реакторах на управляющие параметры ( $T, m, W_0$ ) накладываются ограничения. Определим влияние этих ограничений на оптимальные режимы.

Температура в конце цикла ищется из условия максимума скорости реакции, так как в формуле /10/ слагаемое  $K_p \cdot e^{-\frac{E_p}{RT}} \cdot \psi_2$  равно нулю и максимум функции  $H$  определяется максимумом выражения для скорости реакции  $f(x, T, m, p, W_0)$ . В нашем случае, когда скорость монотонно растет с температурой, это означает, формально говоря, необходимость поддержания большой температуры. Таким образом, в данном случае неизбежен выход температуры в конце цикла на ограничение  $-230^\circ\text{C}$ . Следует отметить, что влияние ограничения по температуре на величину критерия незначительно.

Оптимальные величины параметров  $m$  и  $W_0$ , полученные с учетом ограничения по скорости ( $W_0 \leq W_{0,p}$ ), существенно больше величин, рассчитанных без ограничения /рис.8/. Несмотря на такое значительное различие оптимальных решений, величины максимизируемых критериев при этом отличаются незначительно.

Приведенные выше оптимальные режимы процесса получены при использовании в качестве критерия оптимизации дохода производства /5/. Если задаваться в качестве критерия средней за цикл удельной производительностью /6/, то оптимальные величины мольного отношения  $m$  и скорости смеси  $W_0$  получаются несколько выше /рис.9/. Однако этот результат относится к тому случаю, когда ограничения на  $m$  и  $W_0$  отсутствуют. Если же эти ограничения заданы, различие между решениями, соответствующими разным критериям, незначительно. Опти-



мальный температурный режим не зависит от вида применяемого критерия.

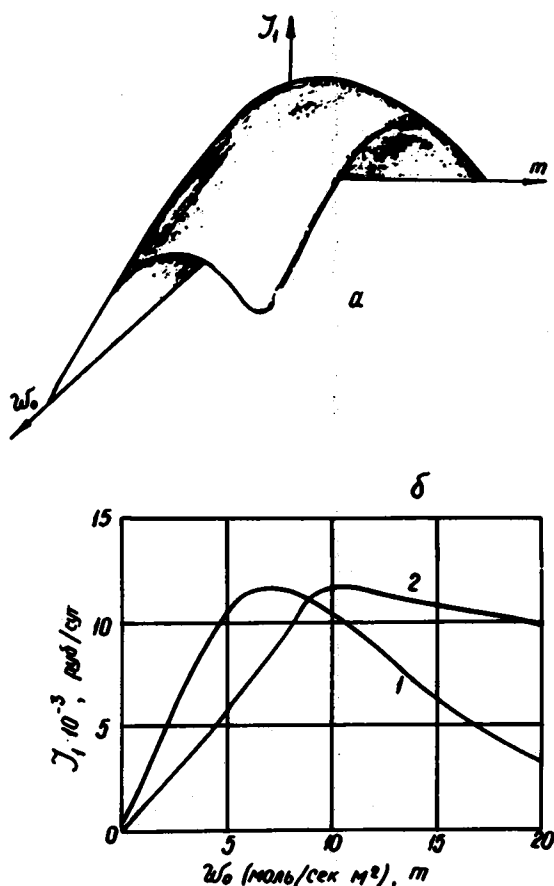


Рис. 7 а, б. Зависимость критерия от мольного отношения и скорости парогазовой смеси /  $\ell = 6\text{ м}$ ,  $\tau_p = 80$  суток/

1 - зависимость критерия от мольного отношения при  $w_0 = 10$  моль/сек. $\text{м}^2$ ;

2 - зависимость критерия от скорости парогазовой смеси при  $m = 6,5$ .

Задачей оптимизации было определение оптимальных режимов процесса при длительности работы катализатора, принятой в промышленности  $\tau_p = 120$  суток, а также нахождение времени работы катализатора, обеспечивающем максимум выбранных критериев.

Существование оптимальной длительности цикла качественно следует из вида обоих применяемых нами критериев. Так, для критерия средней за цикл удельной производительности /6/ величина интеграла

$$\int_0^{\tau_p} \frac{w_0}{m+1} x_k(\tau_p, t) dt,$$

как функция  $\tau_p$ , является монотонно возрастающей и ограниченной, поскольку множители  $\frac{w_0}{m+1}$  и  $X_K$  ограничены.

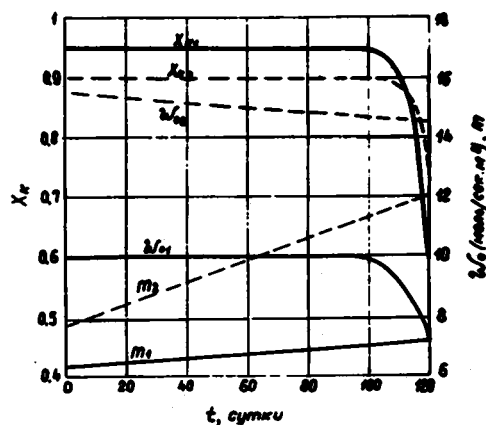


Рис. 8. Влияние ограничения по скорости парогазовой смеси на оптимальный режим:

$w_{01}, m_1, X_{K1}$  - с ограничением по скорости  $w_0 \leq 10$  моль/сек.м<sup>2</sup>  
 $w_{02}, m_2, X_{K2}$  - без ограничения.

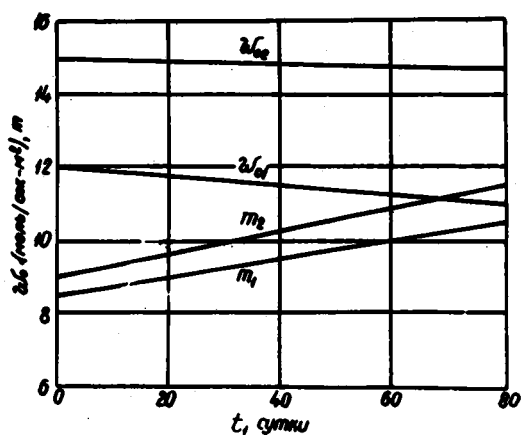


Рис.9. Влияние вида критерия на оптимальный режим:

$m_1, w_{01}$  - критерий - средний за цикл доход;  
 $m_2, w_{02}$  - критерий - средняя за цикл удельная производительность.

С увеличением длины цикла прирост этой величины асимптотически стремится к нулю, что объясняется "срабатыванием" катализатора и падением  $X_K$ . Величина знаменателя -  $\tau_c$  в выражении /6/ линейно зависит от  $\tau_p$ .

Таким образом, критерий является ограниченной функцией времени работы катализатора  $\tau_p$  и обращается в ноль при  $\tau_p = 0$  и при

$\tau_p = \infty$ . Поэтому критерий должен иметь максимум. Аналогичный вывод может быть получен и для более сложного критерия - дохода /7/.

Для определения оптимального времени цикла задача оптимизации решалась для ряда фиксированных величин длительности работы катализатора в интервале 20-120 суток /  $\tau_p = 20, 40, 45, 50, 60, 80, 120$ /. Максимум обоих критериев достигается при длительности работы катализатора около 45 суток /рис.10/.

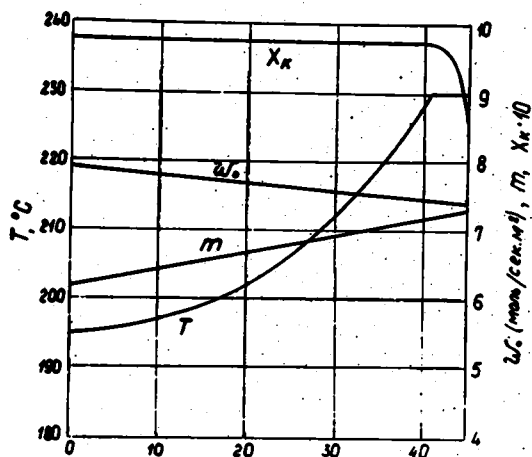


Рис. 10. Оптимальный режим процесса /  $\ell = 3$  м,  $\tau_p = 45$  суток/.

Сопоставление полученных оптимальных режимов с показателями работы действующих производств показывает, что имеется возможность существенного повышения производительности реактора /на 10-20%/, степени превращения уксусной кислоты на выходе его /в 2 раза/ и экономических показателей работы производства за счет изменения характера управления процессом по мольному отношению, скорости парогазовой смеси и температуре. При переходе на рассчитанную оптимальную длительность работы катализатора - 45 суток может быть достигнуто дополнительное увеличение производительности на 35-40%.

#### В ы в о д ы.

1. Получена математическая модель процесса, учитывающая изменение активности катализатора. Показано, что модель хорошо описывает экспериментальные данные, полученные на опытном реакторе.

2. По условию максимально допустимой параметрической чувствительности рассчитаны внутренний диаметр трубки.

3. Проведена оптимизация процесса. В качестве критерия оптимизации принят доход производства винилацетата. Для решения задачи использован принцип максимума. Найден оптимальные режимы изменения во времени температуры, мольного избытка ацетилена и линейной скорости реакционной смеси. Оптимальный температурный профиль по

длине реактора - изотермический.

4. Проведен анализ влияния ограничений по управляющим параметрам и вида критерия на оптимальные режимы.

5. Определена оптимальная длительность работы катализатора - 45 суток.

Поступила в редакцию 26.II.1971г.

### Л и т е р а т у р а

1. J. Furukawa, Chem. Hygh. Polymers (Japan/, 9,240,1952; C.A., 48,8018,1954.
2. N. Jamada, J. Chem. Soc. Japan, Purl. Chem. Sec., 78,252,1957.
3. J. Janda, A. Vanko, Chem. Zvesti, 12,657,1958.
4. И.В.Васильева, А.И.Гельбштейн и др, Кинетика и катализ, 5,1, 144,1964.
5. Д.Д.Уайлд, Методы поиска экстремума, М., "Наука", 1967.
6. Мицутанки, Кагаку дзасси, 80,8,893,1959.
7. M. Esayan, D. Costescu, Rev. Chim., 7,427,1958.
8. В.А.Хохлов, Г.С.Яблонский, С.В.Вепрева. Химическая промышленность, 10, 726, 1968.
9. W. Weltner, J. Am. Chem. Soc., 77,3941,1955.
10. S. Jagi, D. Kunii, Intern. Development in Heat Transfer, p. IV, rep. 90,742,1961; rep. 91,750,19611
11. М.Г.Слинько, Ю.Ш.Матрос, Г.С.Яблонский, В.А.Кузин, в сб. "Моделирование химических реакторов", Киев, 1970, часть I, стр.18.
12. А.В.Засмолин, Г.С.Яблонский, В.С.Бесков. Теоретические основы химической технологии, II,237, 1968.
13. Г.М.Островский, Ю.М.Волин. Методы оптимизации сложных химикотехнологических схем, Изд. "Химия", 1970.
14. А.Г.Бутковский, Теория оптимального управления системами с распределенными параметрами, Изд. "Наука", 1965.
15. A.F. Ogunen, W.H. Ray, The Optimization of a Vinyl Chloride Monomer Reactor, University of Waterloo, Ontario, Canada, 1969.