

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 517+678.744.422

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СИНТЕЗА ВИНИЛАЦЕТАТА С  
 УЧЕТОМ ПРОДУКТОВ ПОБОЧНЫХ РЕАКЦИЙ

Э. В. ОГАНЕСЯН, С. С. ЗАХАРЬЯН и К. А. ШАГИНЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных  
 продуктов (Ереван)

Поступило 10 IX 1970

Сделана попытка получения математического описания реактора для синтеза винил-ацетата в неподвижном слое катализатора. Предлагаемая модель реактора учитывает влияние продуктов побочных реакций на характер протекания процесса и падение активности катализатора. После уточнения значений параметров модель может быть использована для целей управления промышленным реактором.

Ейбл. ссылок 10.

Успешное осуществление функций управления технологическими объектами возможно при наличии алгоритмов, по которым производится соответствующая обработка информации, полученной от управляемого объекта.

Для решения этой задачи, прежде всего, необходимо располагать математической моделью процесса, которую можно получить либо экспериментально-статистическим путем, либо с помощью уравнений химической кинетики, теплового и материального баланса. Преимущество кинетического подхода заключается в том, что вид функциональных зависимостей более или менее обоснован физико-химическими соображениями, которые для ряда процессов достаточно полно освещены в литературе.

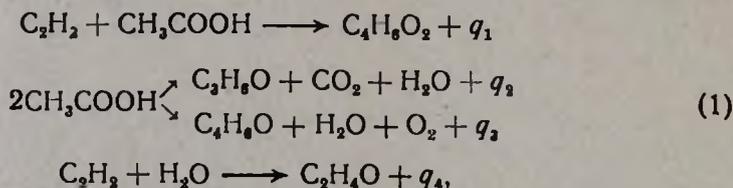
В настоящей работе ставится задача моделирования синтеза винилацетата на неподвижном слое катализатора именно с помощью теоретического подхода, при котором используется сравнительно небольшое число эмпирически определяемых коэффициентов и достаточная информация о реакторе-объекте с распределенными параметрами. Кроме того, кинетический подход для моделирования синтеза винилацетата является единственным практически осуществимым, поскольку сбор экспериментальных данных затруднен большой длительностью цикла (около 100 суток).

Синтез винилацетата осуществляется путем пропускания смеси ацетилен с парами уксусной кислоты через нагретый катализатор. Катализатор в виде мелких частиц (гранул активированного угля AP-3 с содержанием 25% ацетата цинка) диаметром 6—8 мм засыпается в трубки реактора, а в межтрубном пространстве циркулирует хладагент (масло «Вапор»), отводящий тепло экзотермической реакции.

В процессе синтеза меняется активность катализатора, которая компенсируется подъемом температуры реакции с 170 до 220°. Падение активности катализатора вызывается следующими причинами [1,2]: сублимацией ацетата цинка с поверхности катализатора (особенно сильно при нарушении теплового режима в реакторе); его уносом реакционным потоком; отравлением побочными продуктами.

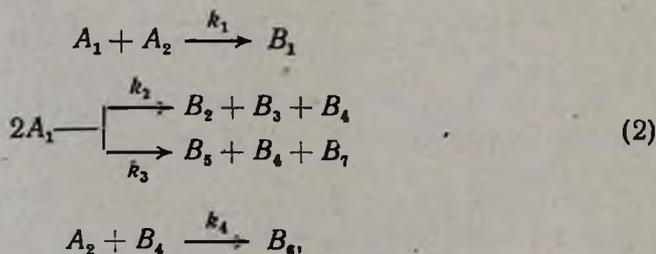
Механизм реакции синтеза винилацетата весьма сложен, поскольку, помимо основной реакции получения целевого продукта—винилацетата, протекают побочные с образованием этилидендиацетата, ацетона, ацетальдегида, кротонового альдегида, двуокиси углерода и др. Как это характерно для органического синтеза, в данном случае число возможных параллельных и последовательных стадий превращения исходного сырья столь велико, что полное кинетическое описание процесса является практически неразрешимой задачей. Механизм основной реакции, уравнение скорости химического превращения, влияние соотношения реагентов и прочих факторов на синтез подробно описаны в литературе [3,4]. Большое влияние на характер протекания синтеза оказывают побочные реакции. В работах [1,5] изучается их влияние на отравление катализатора. Показано, что на старение катализатора влияют главным образом реакции, ведущие к образованию труднолетучих смолообразных продуктов (продуктов полимеризации ацетилен, винилацетата, ацетальдегида). Однако до сих пор при построении математических моделей не учитывалось влияние побочных продуктов на синтез и падение активности катализатора.

На основании предварительного изучения технологии процесса и литературных данных нами выбраны следующие реакции из всех возможных для описания синтеза:



где  $q_i$  — тепловой эффект  $i$ -ой реакции ( $i = 1 + 4$ ).

Система стехиометрических уравнений будет иметь следующий вид:



где  $A_1$  и  $A_2$  — уксусная кислота и ацетилен, исходные вещества;  $B_1$  — винилацетат, конечный целевой продукт;  $B_4$  — вода, промежуточный побочный продукт;  $B_2, B_3, B_5, B_6, B_7$  — ацетон, двуокись углерода, кротоновый альдегид, ацетальдегид, кислород, побочные конечные продукты.

Для моделирования процесса синтеза винилацетата, протекающего в трубчатом реакторе, выбираем модель идеального вытеснения, которая вполне приемлема для промышленного реактора.

Характер изменения относительных концентраций компонент реакции по длине трубки описывается системой дифференциальных уравнений, которую в матричной форме можно представить в следующем виде [6]:

$$V \frac{d}{dl} \|x_i\| = \|v\| \cdot \|r\|, \quad (3)$$

где  $V$  — линейная скорость парогазовой смеси;  $\|x_i\|$  — матрица относительных концентраций компонент реакционной смеси;  $\|v\|$  — матрица стехиометрических коэффициентов;  $\|r\|$  — матрица скоростей реакции.

С целью упрощения математической модели нами сделана попытка сократить до минимума число дифференциальных уравнений, входящих в систему (3). Для этого на основании ранга матрицы стехиометрических коэффициентов выбирались несколько ключевых компонент. Составляющие реакционной смеси, не вошедшие в число ключевых компонент, описывались через последние с помощью дополнительных соотношений. В результате была получена система уравнений (4):

$$V \frac{dx_1}{dl} = -r_1 - 2r_2 - 2r_3; \\ V \frac{dx_4}{dl} = r_3; \quad V \frac{dx_5}{dl} = r_3; \quad V \frac{dx_8}{dl} = r_4; \quad (4)$$

$$x_2 = x_2^0 - x_6 - 1 + x_1 + 2x_4 + 2x_7; \quad x_3 = 1 - x_1 - 2x_4 - 2x_7;$$

$$x_5 = x_4; \quad x_6 = x_4 + x_7 - x_8; \quad x_9 = x_7,$$

где  $r_i$  — скорость  $i$ -ой реакции ( $i = 1 + 4$ );

$$r_1 = [A_{10}] \cdot k_1 \cdot x_1; \quad r_2 = [A_{10}]^2 \cdot k_2 \cdot x_1^2;$$

$$r_3 = [A_{10}]^2 \cdot k_3 \cdot x_1^2; \quad r_4 = [A_{10}] \cdot k_4 \cdot x_6.$$

где  $x_1; x_2; x_3; x_4; x_5; x_6; x_7; x_8; x_9$  — относительные концентрации в реакционной смеси, соответственно: уксусная кислота, ацетилен, винилацетат, ацетон, двуокись углерода, вода, кротоновый альдегид, ацетальдегид, кислород;  $k_i$  — константа скорости  $i$ -ой реакции ( $i = 1 + 4$ ) с граничными условиями:

$$l = 0 \quad x_1^0 = 1; \quad x_2 = x_2^0$$

$$x_3^0 = x_4^0 = x_5^0 = x_6^0 = x_7^0 = x_8^0 = x_9^0 = 0$$

Математическая модель процесса, кроме кинетики реакции на зерне катализатора, должна учитывать явления тепло- и массопереноса по длине трубки. Для синтеза винилацетата на мелкозернистом катализаторе вышеуказанные явления могут быть учтены рассмотрением квазигомогенной модели слоя катализатора. При этом система уравнений слоя идеального вытеснения, совместно с уравнением теплового балан-

са для межтрубного пространства, примет вид (в безразмерных величинах):

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{d\xi} &= \sum_{i=1}^3 \gamma_{1i} \cdot \psi_i; & \frac{dx_4}{d\xi} &= \gamma_{21} \cdot \psi_2; & \frac{dx_7}{d\xi} &= \gamma_{21} \cdot \psi_2; \\ \frac{dx_3}{d\xi} &= \gamma_{31} \cdot \psi_4; & \frac{d\theta}{d\xi} &= \sum_{j=1}^4 \gamma_{3j} \cdot \psi_j - \gamma_{35} \cdot (\theta - \theta_x) \\ & & \frac{d\theta_x}{d\xi} &= \gamma_{31} \cdot (\theta - \theta_x) \end{aligned} \quad (5)$$

с граничными условиями:

$$\begin{aligned} \xi = 0 \quad x_1^0 &= 1; \quad x_4^0 = x_7^0 = x_3^0 = 0; \quad \theta^0 = 0 \\ \xi^* &= 1 \quad \theta_x = \theta_x^*, \end{aligned}$$

где

$$\xi = \frac{l}{L}; \quad \theta = \frac{T - T_0}{T_0}; \quad \theta_x = \frac{T_x - T_0}{T_0}$$

$\gamma_{ij}$  — постоянная величина ( $i = 1 + 6; j = 1 + 5$ )

$$\psi_1 = \exp \left[ -\frac{E_1}{RT_0(1+\theta)} \right] \cdot x_1$$

$$\psi_2 = \exp \left[ -\frac{E_2}{RT_0(1+\theta)} \right] \cdot x_1^2$$

$$\psi_3 = \exp \left[ -\frac{E_3}{RT_0(1+\theta)} \right] \cdot x_1^2$$

$$\psi_4 = \exp \left[ -\frac{E_4}{RT_0(1+\theta)} \right] \cdot (x_4 + x_7 - x_3)$$

$L$  — длина трубки;  $l$  — текущая длина трубки;  $T$  — температура в слое катализатора, °К;  $T_0$  — начальная температура смеси, °К;  $T_x$  — текущая температура хладагента, °К;  $E_i$  — энергия активации  $i$ -ой реакции ( $i = 1 + 4$ );  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Полная модель синтеза винилацетата должна учитывать также скорость изменения активности катализатора во времени в зависимости от параметров синтеза.

Как известно, процесс старения очень сложен, зависит от многих факторов и трудно поддается математическому описанию.

В литературе [7, 8, 9] падение активности катализатора учитывается введением дополнительного множителя — параметра старения в выражение для скорости реакции. Вид параметра старения обычно выбирается на основе имеющихся физико-химических соображений и представляется эмпирической формулой, в которую в качестве экспоненциального показателя входят температура реакции, время и эмпирические коэффициенты.

Нами сделана попытка описания падения активности катализатора синтеза винилацетата с помощью дифференциального уравнения вида:

$$-\frac{dS}{dt} = \omega(x_1; x_2; \theta), \quad (6)$$

в котором на старение катализатора влияют не только  $\theta$  и  $t$ , но и концентрации побочных продуктов, которые, согласно работам [1,5], отравляют катализатор. Таким образом, уравнение (6) учитывает большее число факторов, имеющих непосредственное влияние на старение катализатора и, следовательно, должно с большей точностью моделировать процесс. Вид уравнения (6) необходимо выбирать на основе известных соображений с физико-химическим механизмом процесса отравления катализатора ядами.

В связи с тем, что скорость изменения активности катализатора значительно меньше скорости переходных процессов в объекте, можно уравнение (5) рассматривать совместно с динамическим уравнением (6) [10]. Следовательно, получаем квазистационарную модель синтеза винилацетата.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ՄԱԹԵՄԱՏԻԿԱԿԱՆ ՄՈԴԵԼ՝ ԿՈՂՄՆԱԿԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ ՀԱՇՎԱՌՈՒՄՈՎ

Է. Վ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ս. Ս. ԶԱՔԱՐՅԱՆ և Կ. Հ. ՇԱՀԻՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Աշխատանքում փորձ է արված ստանալ կատալիզատորի անշարժ շերտում ընթացող վինիլացետատի սինթեզի ռեակտորի մաթեմատիկական նկարագիրը: Ի տարբերություն գրականությունում եղած աշխատանքների, ռեակտորի առաջարկված մոդելը հաշվի է առնում կողմնակի ռեակցիաներից գոյացող նյութերի ազդեցությունն ինչպես պրոցեսի ընթացքի բնույթի, այնպես էլ կատալիզատորի ակտիվության անկման վրա: Պարամետրի արժեքների ճշտման հետո մոդելը կարող է օգտագործվել արդյունաբերական ռեակտորի դեկավարման համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, ч. 1, Изд. АН СССР, Ленинград, 1960.
2. С. Вейлас. Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов, Изд. «Химия», Москва, 1967.
3. А. В. Чирикова, Автореферат канд. дисс., Москва, 1959.
4. И. Б. Васильева, Автореферат канд. дисс., Москва, 1964.
5. А. Е. Акопян, В. Е. Бадалян, В. К. Бояджян, В. К. Ерицян, ЖПХ. 39, 1341 (1966).
6. М. Р. Сменько, Моделирование и оптимизация каталитических процессов, ч. 3, Изд. «Наука», Москва, 1965.
7. С. С. Зихарьян, Автореферат канд. дисс., Тбилиси, 1969.
8. С. С. Хачатрян, Автореферат канд. дисс., Москва, 1969.
9. В. А. Хохлов, В. А. Лавров, Хим. пром., № 1, 8 (1969).
10. Г. М. Островский, Моделирование и оптимизация каталитических процессов, 24, Изд. «Наука», Москва 1965.