

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМА РАБОТЫ РЕАКТОРА ГИДРИРОВАНИЯ ДИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

А.Г. Лоцев, аспирант, Е.А. Глушаченкова, научн.сотруд.,

Ю.А. Писаренко, профессор, *А.Ю. Закгейм, профессор

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

*кафедра Общей химической технологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова

При помощи методов планирования эксперимента были определены оптимальные рабочие режимы для реактора гидрирования дихлоруксусной кислоты, позволяющие получать монохлоруксусную кислоту высокой чистоты и рационально использовать палладиевый катализатор. Также были предложены оптимальные методы секционирования и дополнительного орошения реактора, обеспечивающие стабильность его работы.

Ключевые слова дихлоруксусная кислота, гидрирование, планирование эксперимента, оптимизация, реактор.

Разработка технологии получения органических продуктов часто связана с проведением большого числа трудоемких и дорогостоящих натурных экспериментов, применение же методов математического моделирования позволяет в значительной степени снизить данные затраты [1].

Вычислительный эксперимент, основанный на использовании математических моделей химико-технологических процессов и специализированных программных комплексов, в настоящее время имеет широкое применение как на стадии предпроектной разработки новых химико-технологических процессов, так и при модернизации существующих производств. Применение вычислительного эксперимента, в частности, имеет место при поиске оптимальных рабочих режимов.

Тем не менее, в большинстве случаев для адекватного описания процессов используют достаточно громоздкие математические модели, а выявление оптимального рабочего режима, как правило, требует проведения большого количества расчетов. Поэтому, как и в случае натурального эксперимента, здесь также возникает проблема оптимальной организации вычислительного эксперимента, которая позволила бы существенно сократить время и объем вычислений. Решение данной проблемы возможно на основе использования теории планирования эксперимента.

В данной работе задача поиска оптимальных рабочих режимов была решена на примере реактора переработки (гидрирования) дихлоруксусной кислоты (ДХУК) – побочного продукта процесса получения монохлоруксусной кислоты (МХУК) с целью увеличения ее выхода.

Следует отметить, что решить данную задачу стандартными средствами, предостав-

ляемыми такими программными комплексами как PRO/II, достаточно затруднительно, так как заранее неизвестно положение экстремума, и выбор шага по варьируемым параметрам определяет принципиальную возможность его обнаружения. К тому же проведение таких расчетов сопряжено с большим объемом ручной работы по введению изменяемых параметров. Метод планирования эксперимента лишен всех вышеизложенных недостатков, так как позволяет получить достаточно простое математическое описание в выбранной области пространства изменяемых параметров, на основании минимального количества, в данном случае, расчетных экспериментов. Полученную таким образом функцию можно в дальнейшем исследовать на наличие экстремумов и для подтверждения его наличия ставить эксперименты только в его области, а не во всем пространстве варьируемых параметров. На основании вышесказанного мы выбрали метод планирования эксперимента для решения поставленной задачи оптимизации.

Процесс гидрирования ДХУК проводят в адиабатическом реакторе колонного типа высотой 12 м и диаметром 540 мм со стационарным слоем Pd катализатора, нанесенного на сибунит, при атмосферном давлении и температуре 130-145°C, восьмикратном избытке водорода, и плотности орошения 0.4-1.5 м³/(м²час). При этом рассматриваемая система является парожидкостной (рис. 1).

Целью данной работы являлось определение оптимальных рабочих режимов реактора гидрирования ДХУК при производительности по сырью 480 и 720 кг/час, который ранее был рассчитан на производительность 960 кг/час*, при следующих ограничениях:

*Математическая модель реактора и экспериментальные данные для производительности 960 кг/ч были предоставлены ГУП «Синтез с КБ»

- температура в реакторе составляет $130 \div 145$ °С;
- адиабатический разогрев катализатора не должен превышать 15 °С;
- плотность орошения по высоте реактора должна составлять $0.4 \div 1.5$ м³/(м²·час);
- конверсия ДУХК не должна быть ниже 77 %;
- конверсия МХУК в уксусную кислоту (УК) не должна превышать 10 %.



Рис. 1. Реактор гидрирования ДХУК, рассчитанный на производительность 960 кг/ч.

Варьируемые параметры

1. конструктивные:

- длина первой и второй секции реактора

2. рабочие:

- величина промежуточного потока и его температура
- тип промежуточного потока (УК, сырец, рецикл)

При этом оптимальным является рабочий режим, характеризующийся максимальным значением конверсии ДХУК

Необходимо отметить, что данная система представляет собой определенную сложность вследствие испарения части реакционной смеси в ходе протекания реакции, поэтому наряду с расчетом непосредственно самого химического процесса возникает необходимость расчета парожидкостного равновесия. Кроме того, сложности возникают и при организации режима орошения и подачи сырья в реакторе: сырье с водородом подают в реактор сверху вниз прямотоком с тем, чтобы исключить движение чувствительного к истиранию катализатора.

Хотя процесс и проводится при атмосферном давлении, паровая фаза демонстрирует неидеальное поведение из-за образования хлоруксусными кислотами ассоциатов. К тому

же часть компонентов водород и соляная кислота остается неконденсируемыми в условиях проведения реакции. Для описания сложившейся неидеальности мы использовали метод Хайдена-О'Коннела.

Другой момент связан с тем, что поддержание необходимого температурного режима осложняется высоким тепловым эффектом реакции.

Для расчета парожидкостного равновесия следовало выбрать модель, наилучшим образом описывающую данную смесь. Для этой цели были собраны экспериментальные данные по парожидкостному равновесию из литературных источников. Прежде чем осуществлять их сравнение с моделями, необходимо было проверить их на термодинамическую согласованность, для чего нами была написана программа в MATLAB, реализующая метод Редлиха-Кистера [2]; в качестве критерия выступало значение интеграла Редлиха-Кистера: если у проверяемых данных это значение оказывалось меньше или равно 0.05 то они признавались термодинамически согласованными.

После осуществления проверки часть данных была отсеяна как несогласованные, оставшиеся были сопоставлены с моделями NRTL, UNIFAQ и UNIQUAC. В результате сопоставления было выявлено, что наименьшими погрешностями в описании экспериментальных данных обладает уравнение NRTL, которое и использовалось в дальнейших расчетах [3].

Первый этап работы заключался в выделении областей значений конструктивных и рабочих параметров реактора, при которых соблюдаются приведенные выше ограничения по температурам и плотностям орошения, что потребовало проведения серии предварительных расчетов.

Расчетные эксперименты проводили в программном комплексе PRO/II с использованием математической модели адиабатического реактора идеального вытеснения. При моделировании парожидкостного равновесия для определения коэффициентов активности жидкой фазы использовали уравнение NRTL, коэффициенты фугитивности паровой фазы определяли по методу Хайдена О'Коннела, а растворимость в жидкой фазе для неконденсируемых в условиях проведения реакции компонентов H₂ и HCl – с использованием закона Генри. Все полученные результаты подвергались проверке на соответствие заданным ограничениям.

На основании проведенных расчетов установлены области работоспособности сис-

темы с учетом заданных ограничений [4]. Далее к найденным областям для поиска рабочих режимов с максимальной конверсией ДХУК были применены методы планирования эксперимента и всю последующую работу проводили с использованием программного обеспечения MATLAB. Эти методы позволяют получить достаточно простое для исследования математическое описание системы в локальной области факторного пространства [5]. Первоначально для всех областей применялся план полного трехфакторного эксперимента, причем в качестве факторов выступали: объем потока, подаваемого на вход второй секции, его температура, а также длина первой секции реактора. В качестве функции отклика была выбрана конверсия МХУК. В случае, если полученная модель была неадекватной, использовался некомпозиционный план второго порядка, позволяющий описывать сильно нелинейное поведение функции отклика в области экстремума. Поиск оптимума по полученной модели производился методом крутого восхождения, при котором осуществляется градиентное движение по поверхности функции отклика.

Так как все расчетные эксперименты

проводили с использованием программного комплекса PRO/II не имеющего погрешности в определении значения функции отклика при закрепленных значениях факторов, свойственной натурному эксперименту, то невозможно произвести оценку значения дисперсии воспроизводимости традиционным способом. В таких случаях рекомендуют принять в качестве оценки дисперсии квадрат средней допустимой ошибки функции отклика. Если же ошибка не средняя, а максимально допустимая, то можно принять, что средняя ошибка вдвое меньше максимальной [6]. В настоящей работе, исходя из погрешности в определении состава, посредством использования метода переноса ошибок найдено, что максимально допустимая ошибка для функции отклика (конверсии МХУК) составляет 1%.

В результате проделанных расчетов установлено, что во всех случаях, отвечающих производительности 480 и 720 кг/ч, функция отклика монотонно возрастает при приближении к границе факторного пространства, а оптимум скорее всего находится за ней, при этом движение за границу не может осуществляться по причине налагаемых на процесс ограничений (рис. 2).

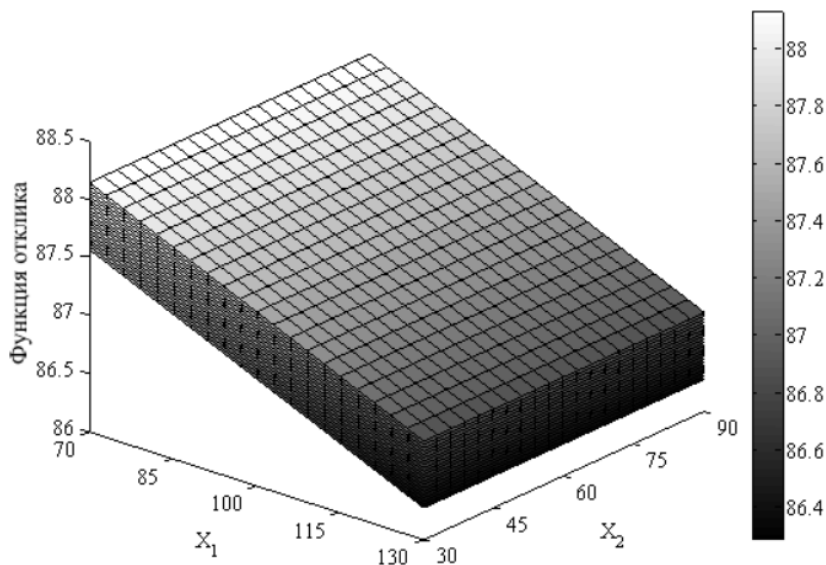


Рис.2. Вид функции, выражающей зависимость конверсии ДХУК от X_1 – температуры потока в °С и X_2 – объема подаваемого потока в кг/ч при производительности 720 кг/ч в случае подачи сырца на вход второй секции и изменении соотношения длин секций реактора.

Таким образом, в результате проделанной работы:

- Выделены области работоспособности реактора гидрирования ДХУК при производительности по сырью 480 и 720 кг/час. (табл. 1, 2)
- Для данных значений производительности найдены оптимальные рабочие режимы реактора переработки ДХУК, характеризующиеся максимальной конверсией (рис. 3).

- На основании полученных значений предложены способы дополнительного секционирования реактора, которые позволят получать продукт заданного качества при соблюдении граничных условий, (рис. 3).

- Предложенные способы секционирования реактора обеспечивают достаточно гибкое управление процессом при колебаниях величины нагрузки по сырью в пределах 480-960 кг/час (рис. 3).

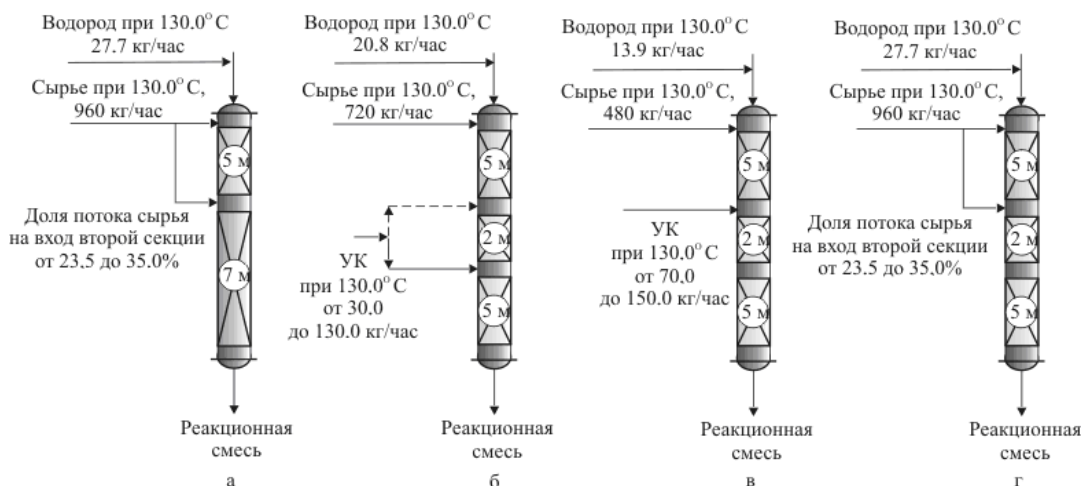


Рис. 3. Оптимальный вариант организации процесса: а – исходный вариант при производительности 960 кг/час; б – 720 кг/час, пунктиром обозначен менее предпочтительный вариант дополнительного орошения; в – 480 кг/час; г – новый вариант при производительности 960 кг/час.

Таблица 1. Области работоспособности реактора 480 кг/ч.

$T_F, ^\circ\text{C}$	Параметры реактора	Тип потока, подаваемого на вход второй секции		
		рецикл	УК	сырец
20.0	$h_{1, \text{м}}$	—	—	—
	$F, \text{кг/час}$	—	—	—
70.0	$h_{1, \text{м}}$	—	—	—
	$F, \text{кг/час}$	—	—	—
130.0	$h_{1, \text{м}}$	5	4.0–5.0	4.0–5.0
	$F, \text{кг/час}$	0.05–0.10	70–150	30–150

Таблица 2. Области работоспособности реактора 720 кг/ч.

$T_F, ^\circ\text{C}$	Параметры реактора	Тип потока, подаваемого на вход второй секции		
		рецикл	УК	сырец
20.0	$h_{1, \text{м}}$	7.0–11.0	5.0–7.0	—
	$F, \text{кг/час}$	10.0–20.0*	50.0–110.0	—
70.0	$h_{1, \text{м}}$	—	—	5.0–11.0
	$F, \text{кг/час}$	—	—	70.0–90.0
130.0	$h_{1, \text{м}}$	8.0–9.0	5.0–9.0	7.0–9.0
	$F, \text{кг/час}$	2.5–15.0*	30.0–130.0	30.0–70.0

Работа поддержана грантом РФФИ грант № 07-08-00155

ЛИТЕРАТУРА:

1. Саутин, С. Н. Планирование эксперимента в химии и химической технологии / С. Н. Саутин. – Л. : Химия, 1975. – 48 с.
2. Морачевский, А. Г. Термодинамика равновесия жидкость-пар / А. Г. Морачевский, Н. А. Смирнова, Е. М. Пиотровская. – Л. : Химия, 1989. – 344 с.
3. Лощев, А. Г. Разработка программного обеспечения для проверки термодинамической согласованности экспериментальных данных по парожидкостному равновесию / А. Г. Лощев, Е. А. Глушаченкова, Ю. А. Писаренко // VI Междунар. молодежная конф. ИБХФ РАН-ВУЗы : докл. VI Междунар. молодежн. конф., М., Россия, 24 – 27 ноябр. 2006. – М., 2006. – С. 132–136.
4. Лощев, А. Г. Оптимизация работы реактора гидрирования дихлоруксусной кислоты / А. Г. Лощев, Е. А. Глушаченкова, Ю. А. Писаренко // Математические методы в технике и технологиях – ММТТ-20 : докл. конф., 2007, Ярославль, Россия, 28 – 31 мая 2007. Ярославль, 2007. – Т. 2. – С. 136–137
5. Спиридонов, А. А. Планирование эксперимента при исследовании технологических процессов / А. А. Спиридонов. – М. : Машиностроение, 1981. – 184 с.
6. Закгейм, А. Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов / А. Ю. Закгейм. – М. : Химия, 1982. – 288 с.