УДК 66.012-52

С.Н. Кондрашов, А.С. СавостинаПермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия**МОДЕЛИРОВАНИЕ УЗЛА СИНТЕЗА ФОРМАЛЬДЕГИДА**

Представлены результаты исследования моделирования узла синтеза формальдегида. Общую модель сложной каталитической системы обычно представляют в виде системы уравнений термогидродинамики многокомпонентной гетерогенной смеси с учетом химического превращения.

Общая модель каталитической системы является крайне сложной для непосредственного решения вследствие большого количества тепловых, массовых и импульсных процессов передачи, возникающих в контактном аппарате. Кроме того, большая размерность задачи, нелинейная зависимость скорости реакции от температуры, неопределенность некоторых из параметров тепло- и массопередачи, дезактивация катализатора делают практически невозможным точное математическое моделирование сложной каталитической системы. Следовательно, математическое описание процесса контактирования должно быть более простым, при этом модель должна быть проста настолько, чтобы неизвестные параметры могли быть объяснены соответствующим экспериментом, а также достаточно точной, чтобы рассчитанные профили температур по длине реактора и выход продукта соответствовали реальным.

Использование при математическом описании процесса контактирования типовых физико-химических моделей позволяет ускорить получение упрощенной модели процесса, а сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными – получить достаточно точную модель для дальнейшего использования в процессе синтеза алгоритмов оптимизации и управления.

Для математического описания процесса контактирования предложено использовать двухфазную гетерогенную модель неподвижного слоя катализатора, в которой газовый поток в слое следует модели идеального вытеснения, а каждый элемент поверхности катализатора работает как реактор идеального смешения.

Сравнение гетерогенной и псевдогомогенной моделей процесса позволяет заключить, что выбранный тип модели – гетерогенный в условиях статического режима более адекватно описывает работу контактного аппарата при более простом определении коэффициентов модели.

Ключевые слова: синтез, формальдегид, контактный аппарат, гетерогенный процесс, каталитическая система, математическое описание, параметризация, моделирование, экспериментальные данные, адекватность.

S.N. Kondrashov, A.S. Savostina

Perm National Research Polytechnic University,
Perm, Russian Federation

MODELING UNIT SYNTHESIS OF FORMALDEHYDE

The article presents the results of a study modeling node synthesis of formaldehyde. The general model of a complex catalyst system are generally in the form of equations thermohydrodynamics multicomponent heterogeneous mixtures based chemical conversion. A general model of the catalyst system is extremely difficult to directly address due to the large amount of heat, mass and momentum transfer processes occurring in the contact device. In addition, the large dimension of the problem, the nonlinear dependence of the reaction rate on the temperature, the uncertainty of some of the parameters of heat and mass transfer, catalyst deactivation makes it virtually impossible to exact mathematical modeling of complex catalyst system. Consequently, the mathematical description of the contact should be easier, while the model should be simple enough to unknown parameters could be explained by the relevant experiment, and accurate enough to calculate the temperature profiles along the reactor and the yield corresponded to reality.

Using the mathematical model describing the process of contacting the physico-chemical models can accelerate the process of obtaining a simplified model, and the simulation results are compared with experimental data - to get a fairly accurate model for future use in the synthesis of algorithms optimization and management.

For mathematical description of the process of contacting proposed to use a two-phase model heterogeneous fixed bed catalyst, wherein a gas flow pattern in the bed should be a plug, and each element of the surface of the catalyst works as a reactor of perfect mixing.

Comparison of pseudo-homogeneous and heterogeneous models of the process allows us to conclude that the selected model type - heterogeneous in static mode more adequately describes the operation of the contact unit with a simple determination of the coefficients of the model.

Keywords: synthesis, formaldehyde, contact apparatus, a heterogeneous process, the catalyst system, the mathematical description, parameterization, simulation, experimental data, adequacy.

Синтез упрощенной модели процесса контактирования может быть осуществлен разными способами:

- формальными методами обработки информации о входных и выходных сигналах объекта, исходя из концепции «черного ящика»; сюда можно отнести статистические методы факторного анализа, синтез булевых моделей методами алгебры логики, формальные методы диагностики динамических систем и др.;
- последовательным и обоснованным структурным упрощением обобщенного описания процесса при переходе к частной инженерной задаче;
- привлечением модельных представлений о гидродинамической структуре потоков и физико-химических превращениях в аппаратах химической технологии.

В реальных ситуациях, как правило, существует априорная информация о внутренней структуре процессов, протекающих в промышленных объектах химической технологии. Поэтому подход к синтезу модели с позиций «черного ящика» обычно уступает по своей гибкости и эффективности второму и третьему подходам.

Стратегия структурного упрощения обобщенного описания процесса предполагает: оценку по порядку малости величин, входящих в обобщенное описание, и выявление минимального числа наиболее значимых факторов, определяющих поведение системы; соблюдение требований простоты и удобства в использовании математического описания при сохранении «разумной» (с практической точки зрения) степени его адекватности. Оценку величин по порядку малости проводят методами теории анализа размерностей по корреляциям, найденным в литературе. Однако практика показывает, что все-таки требуются некоторые экспериментальные идентификации параметров для разработки качественно хорошей модели [1].

Основу третьего подхода к синтезу модели технологического процесса составляет набор типовых моделей, отражающих простейшие физико-химические явления. Математическое описание процесса сводится к подбору такой комбинации простейших моделей (идеального вытеснения, идеального смешения и др.), чтобы результирующая модель достаточно точно отражала структуру реального процесса. Такой подход позволяет сравнительно просто учесть влияние важнейших гидродинамических факторов, а также стохастические свойства системы, вследствие чего является особенно эффективным при моделировании физико-химических процессов в полидисперсных средах, в частности при моде-

лировании сложных каталитических систем. Для проверки адекватности полученной математической модели реальному процессу производят сравнение результатов измерений на объекте с результатами предсказания модели в идентичных условиях.

Таким образом, использование при математическом описании процесса контактирования типовых физико-химических моделей позволяет ускорить получение упрощенной модели процесса, а сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными – получить достаточно точную модель для дальнейшего использования в процессе синтеза алгоритмов оптимизации и управления.

Гетерогенная математическая модель неподвижного слоя катализатора, в предположении, что в гидродинамическом отношении газовый поток в слое следует модели идеального вытеснения, а каждый элемент поверхности катализатора работает как реактор идеального смешения с учетом теплопроводности слоя и массообмена между ядром потока и поверхностью, включает в себя следующие уравнения [2]:

$$\begin{aligned} -W \frac{\partial \bar{X}}{\partial l} + b(\bar{Y} - \bar{X}) &= e \frac{\partial \bar{X}}{\partial t}; \\ -W \frac{\partial T}{\partial l} + \frac{a}{c_p} S_{\text{уд}} (0 - T) &= e \frac{\partial T}{\partial t}; \\ b(\bar{X} - \bar{Y}) - \bar{W} &= e_{\kappa} (1 - e) \frac{\partial \bar{Y}}{\partial t}; \end{aligned} \quad (1)$$

$$\frac{\lambda_{\kappa}}{c_p} \frac{\partial^2 \theta}{\partial t^2} - \frac{a}{c_p} S_{\text{уд}} (\theta - T) + \frac{1}{c_p} \sum_{j=1}^m (-\Delta H_j) W_j = \frac{c_{\kappa}}{c_p} (1 - e) \frac{\partial \theta}{\partial t}.$$

При начальных и граничных условиях:

$$\bar{X}(1, 0) = \bar{X}(1); \quad \bar{Y}(1, 0) = \bar{Y}(1); \quad T(1, 0) = T(1); \quad \theta(1, 0) = \theta(1);$$

$$\lambda_{\kappa} \frac{\partial \theta(0, t)}{\partial l} = a(\theta(0, t) - T_{\text{вх}}); \quad -\lambda_{\kappa} \frac{\partial \theta(L, t)}{\partial l} = a(\theta(L, t) - T_{\text{вх}});$$

$$T(0, t) = T_{\text{вх}}; \quad \bar{X}(0, t) = X_{\text{вх}}; \quad \bar{Y}(0, t) = 0.$$

В системе уравнений (1) обозначено: W – линейная скорость газового потока, м/с; $\bar{X} = \text{col}(X_1, X_2, \dots, X_6)$; $\bar{Y} = \text{col}(Y_1, Y_2, \dots, Y_6)$; $\bar{W} = \text{col}(W_1; 0,5W_2 + W_3; -W_2 - W_3; -W_3; -W_1 + W_2; -W_1 + W_3)$; T – температура в потоке, К; ΔH_j ($j = 1, 3$) – тепловой эффект j -й реакции, Дж/кмоль;

c_k – теплоемкость катализатора, Дж/(м³·К); c_p – теплоемкость газа, Дж/(м³·К); a – коэффициент теплоотдачи от поверхности зерна к потоку газа, Дж/(м²·К); λ_k – коэффициент теплопроводности слоя катализатора, Вт/(м·К); S – удельная поверхность зернистого слоя, м²/м³; b – коэффициент массоотдачи, относящийся к удельной поверхности катализатора, с⁻¹; e_k – пористость зерна катализатора; e – пористость слоя катализатора; L – высота слоя катализатора, м.

Параметризация предложенной математической модели процесса контактирования и расчет численных значений коэффициентов модели проведены в работе [2].

Адекватность математической модели реальному процессу может быть оценена путем сравнения результатов моделирования с экспериментальными данными. На рис. 1, 2 представлены результаты прогнозирования статической модели и данные эксперимента на полупромышленной установке при изменении скорости потока [2, с. 50–73].

Рис. 1. Профиль усредненных температур вдоль оси контактного слоя при изменении скорости потока: 1) $F = 0,4$ м/с; 2) $F = 0,6$ м/с; 3) $F = 0,8$ м/с; 4) $F = 1,0$ м/с

Анализ представленных зависимостей показывает, что расчет по модели, в основном, хорошо согласуется с экспериментальными данными. Различия между результатами моделирования и эксперимента выражены в следующем:

1) модель стремится прогнозировать слишком близкие приближения к полной конверсии метанола;

2) при больших скоростях потока прогнозируемый максимум температурного профиля слишком низкий.

Рис. 2. Профиль конверсии метанола вдоль оси контактного слоя при изменении скорости потока: 1) $F = 0,4$ м/с; 2) $F = 0,6$ м/с; 3) $F = 0,8$ м/с; 4) $F = 1,0$ м/с; _____ – модель; $\diamond$, $\square$, $\triangle$, $\times$ – эксперимент

Тем не менее используемая одномерная гетерогенная модель процесса контактирования достаточно точно отражает поведение каталитической системы в широком диапазоне рабочих условий.

Для сравнения качества прогнозирования различными моделями работы каталитической системы рассмотрим результаты имитационного моделирования двух наиболее часто встречающихся в литературе моделей – гомогенной и гетерогенной. В псевдогомогенной модели процесса синтеза формальдегида в отличие от гетерогенной модели, описанной выше, явления тепло- и массопереноса в зерне катализатора не учитываются. На рис. 3–5 представлены основные характеристики процесса контактирования, полученные на соответствующих моделях [2, с. 50–73].

Анализ полученных зависимостей показывает, что псевдогомогенная и гетерогенная модели в условиях статического режима имеют хорошую качественную согласованность. При этом совпадение результатов двух моделей достигается за счет тщательного подбора псевдогомогенных параметров и введения в соответствующую модель корректирующих поправок, чтобы наилучшим образом приблизиться к

параметрам двухфазовой модели. И все же, несмотря на существенное усложнение псевдогомогенной модели, она дает менее качественную имитацию процесса, в частности завышенные значения температуры контактного слоя и выхода формальдегида.

Рис. 3. Профиль усредненных температур вдоль оси контактного слоя при скорости потока $F = 0,8 \text{ м/с}$:
1 – гетерогенная модель; 2 – псевдогомогенная модель

Рис. 4. Профиль конверсии метанола вдоль оси контактного слоя при скорости потока $F = 0,8 \text{ м/с}$: 1 – гетерогенная модель;
2 – псевдогомогенная модель

Рис. 5. Зависимость выхода формальдегида от температуры питания:
1 – гетерогенная модель; 2 – псевдогомогенная модель

Таким образом, удовлетворительное согласование между моделью (1) и экспериментом позволяет использовать ее для синтеза алгоритмов оптимизации и управления [3–9]. Сравнение гетерогенной и псевдогомогенной моделей процесса позволяет заключить, что выбранный тип модели – гетерогенный в условиях статического режима более адекватно описывает работу контактного аппарата при более простом определении коэффициентов модели.

Список литературы

1. Применение кинетических констант Аррениуса для оценки состояния активной поверхности бифункционального катализатора окисления меркаптанов / П.В. Безворотный [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2003. – № 6. – С. 12–15.
2. Кондрашов С.Н. Разработка и исследование алгоритмов управления производством формалина: дис. ... канд. техн. наук. – Пермь, 1994. – 150 с.
3. Шумихин А.Г., Чарная Е.Б., Кондрашов С.Н. Управление производством формалина с использованием технико-экономических критериев // Химическая промышленность. – 1997. – № 1. – С. 74–76.
4. Способ управления процессом синтеза формальдегида: пат. 1807050 Рос. Федерация / В.Г. Меренков, А.Г. Шумихин, С.Н. Кондрашов, Р.Н. Исхаков, Н.И. Бродникова, И.В. Баталова, В.В. Майер. – № 4884771/90; заявл. 26.11.90; опубл. 07.04.93, Бюл. № 13 – 4 с.

5. Способ управления процессом получения формалина: пат. 1669911 Рос. Федерация / А.Г. Шумихин, С.Н. Кондрашов, В.В. Майер. – № 4473379/88; заявл. 11.08.88; опубл. 15.08.91, Бюл. № 30. – 6 с.

6. Способ автоматического управления процессом получения формалина: пат. 2058289 Рос. Федерация / А.Г. Шумихин, С.Н. Кондрашов, В.В. Майер, В.Г. Меренков, М.Г. Гарейшин. – № 4769648/89; заявл. 18.12.89; опубл. 20.04.96, Бюл. № 11. – 7 с.

7. Способ управления процессом многоступенчатой абсорбции: пат. 2055633 Рос. Федерация / С.Н. Кондрашов, А.Г. Шумихин. – № 92002656/92; заявл. 29.10.92; опубл. 10.03.96, Бюл. № 7. – 4 с.

8. Способ управления процессом многоступенчатой абсорбции: пат. 2077929 Рос. Федерация / С.Н. Кондрашов, А.Г. Шумихин, В.Г. Меренков. – № 93044782/93; заявл. 16.09.93; опубл. 27.04.97, Бюл. № 12. – 5 с.

9. Смесительное устройство реактора каталитического крекинга углеводородов: пат. 2280503 Рос. Федерация / В.А. Крылов, М.Ю. Егоров, А.Н. Борисов, С.Н. Кондрашов. – № 2004135765; заявл. 6.12.04; опубл. 27.07.06, Бюл. № 21. – 6 с.

References

1. Bezvorotny P.V. [et al.]. Primenenie kineticheskikh konstant Arrheniusa dlya otsenki sostoyaniya aktivnoj poverkhnosti bifunktsionalnogo katalizatora okisleniya merkaptanov [The use of the Arrhenius kinetic constants for the evaluation of the active state of the surface of a bifunctional catalyst oxidation of mercaptans]. *Refining and Petrochemicals*, 2003, no. 6, pp. 12–15.

2. Kondrashov S.N. Razrabotka i issledovanie algoritmov upravleniya proizvodstvom formalina [Development and research of control algorithms formalin production]. Thesis of doctor's degree dissertation. Perm, 1994. 150 p.

3. Shumikhin A.G., Charnaya E.B., Kondrashov S.N. Sposob upravleniya protsessom sinteza formaldegida [formalin production management using technical and economic criteria]. *Chemical Industry*, 1997, no. 1, pp. 74–76.

4. Merenkov V.G., Shumikhin A.G., Kondrashov S.N., Iskhakov R.N., Brodnikova N.I., Batalov I.V., Mayer V.V. Sposob upravleniya protsessom polucheniya formalina [A method of controlling formaldehyde synthesis process]. Patent No. 1807050 RF. 1993.

5. Shumikhin A.G., Kondrashov S.N., Mayer V.V. Sposob avtomaticheskogo upravleniya protsessom polucheniya formalina [A method of controlling a process producing formalin]. Patent No. 1669911 RF. 1988.

6. Shumikhin A.G., Kondrashov S.N., Majer V.V., Merenkov V.G, Gareyshin M.G. Sposob avtomaticheskogo upravleniya protsessom polucheniya formalina [The method of automatic control of the process of obtaining the formalin]. Patent No. 2058289 RF. 1996.

7. Kondrashov S.N., Shumikhin A.G. Sposob upravleniya protsessom mnogostupenchatoj absorbtсии [A method for controlling a multi-stage absorption process]. Patent No. 2055633 RF. 1992.

8. Kondrashov S.N., Shumikhin A.G., Merenkov V.G. Smesitelnoe ustrojstvo reaktora kataliticheskogo krekinga uglevodorodov [A method for controlling a multi-stage absorption process]. Patent No. 2077929 RF. 1993.

9. Krylov V.A., Egorov M.Y., Borisov A.N., Kondrashov S.N. Smesitelnoe ustrojstvo reaktora kataliticheskogo krekinga uglevodorodov [Mixing device hydrocarbon catalytic cracking reactor]. Patent No. 2280503 RF. 2006.

Получено 11.02.2016

Об авторах

Кондрашов Сергей Николаевич (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры автоматизации технологических процессов и производств Пермского национального исследовательского политехнического университета (614013, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, 9, корпус Б; e-mail: Sergej.Kondrashov@pnos.lukoil.com).

Савостина Анастасия Сергеевна (Пермь, Россия) – магистрант кафедры автоматизации технологических процессов и производств Пермского национального исследовательского политехнического университета (614013, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, 9, корпус Б; e-mail: Nasnya.93@yandex.ru).

About the authors

Sergej N. Kondrashov (Perm, Russian Federation) – Ph. D. in Technical Sciences, Associate professor, Department of process automation, Perm National Research Polytechnic University (9, Professor Pozdeev str., Perm, 614013, Russian Federation) e-mail: Sergej.Kondrashov@pnos.lukoil.com).

Anastasiya S. Savostina (Perm, Russian Federation) – Undergraduate, Department of process automation, Perm National Research Polytechnic University (9, Professor Pozdeev str., Perm, 614013, Russian Federation) e-mail: nasnya.93@yandex.ru).