

## СТАЦИОНАРНЫЕ СОСТОЯНИЯ В КОЛОННАХ РЕАКЦИОННОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

М.А. Самборская, доцент, О.Е. Митянина, ассистент, К.В. Дёрина, студент

Томский политехнический университет

e-mail: elvoreth@mail.ru

**В** работе рассматривается подход к анализу множественности стационарных состояний реакционно-ректификационного процесса на примере синтеза метил-трет-бутилового эфира. С помощью метода математического моделирования определены три стационарных состояния процесса, соответствующие различному выходу целевого продукта.

An approach to the analysis of stationary reactive distillation states multiplicity is considered with methyl-tert-butyl ether as an example. Three steady states of the process corresponding to different values of the product yield are revealed by means of mathematical modeling.

**Ключевые слова:** простые эфиры, реакционная ректификация, совмещенные процессы, математическое моделирование, множественность стационарных состояний.

**Key words:** ethers, reactive distillation, combined processes, mathematical modeling, multiplicity of stationary states.

### Введение

В последние годы в химической промышленности все большее значение приобретает совместное проведение химической реакции с разделением реакционной смеси в одном и том же аппарате. Рациональное использование явления переноса массы в момент протекания химической реакции обеспечивает дополнительные преимущества, как в кинетическом, так и в термодинамическом аспектах [1]. Кроме того, с технологической точки зрения совмещенный процесс часто оказывается наиболее простым, экономически и энергетически выгодным. В то же время, опыт эксплуатации промышленных и лабораторных реакционно-ректификационных установок [2–4] показывает наличие множественности стационарных состояний, соответствующих различному выходу целевого продукта.

Сложность расчета материального и теплового балансов реакционной ректификации обусловлена существенной нелинейностью и взаимным влиянием массообменной и химической составляющих [5], что значительно усложняет проектные расчеты, исследование и управление.

### Существующие подходы к анализу множественности стационарных состояний реакционно-ректификационных процессов

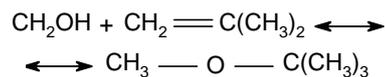
Методы построения совмещенных процессов можно разделить на стохастические [6] и методы, отражающие физико-химические закономерности протекающих процессов. Методы первого типа пригодны только для ограниченного числа технологических задач, требуют больших вычислительных затрат. Методы второго типа представлены большим количеством научных работ. Например, авторами [7] предлагается критериальный метод, непригодный, однако для исследования многокомпонентных и многоступенчатых процессов;

за рубежом и в нашей стране широко используются методы бифуркационного анализа [5, 8], в частности исследования [9–11] основаны на термодинамико-топологическом анализе структур диаграмм дистилляции. Установленные в результате подобного анализа области возможных составов продуктовых потоков позволяют выполнить качественный анализ процессов реакционной ректификации и представляют собой базовую информацию для выделения оптимальных вариантов организации реакционных процессов и синтеза включающих их химико-технологических систем [12]. В то же время, метод не рассматривает в качестве переменных конструкционные особенности аппарата, которые также могут обуславливать функционирование процесса в том или ином стационарном состоянии [2].

В рамках данной работы предлагается подход, развивающий методы расчета реакционной ректификации, позволяющий анализировать возможность полистационарности входа-выхода по технологическим и конструкционным параметрам системы.

### Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования выбран синтез метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ), протекающий в колонне реакционной ректификации [13]:



Целью настоящей работы является определение всех возможных в данной системе стационарных состояний на основе динамических и статических расчетов на математической модели, подход к формированию которой подробно изложен в [6]. Схема анализируемой реакционно-ректификационной установки представлена на рис. 1.

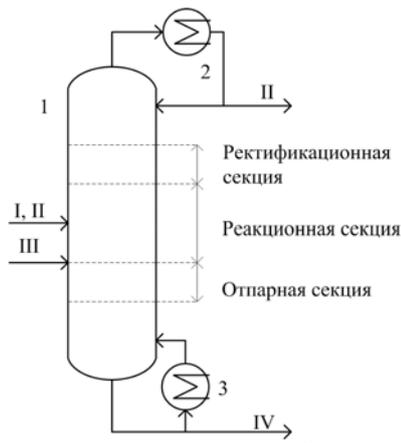


Рис. 1. Колонна реакционной ректификации  
 I, II, III, IV – потоки изобутилена, *n*-бутена, метанола и МТБЭ соответственно;  
 1 – реакционно-ректификационная колонна;  
 2 – конденсатор; 3 – ребойлер.

Технологические параметры входных потоков установки, представленной на рис. 1, приведены в табл. 1 [2].

$$\frac{f}{R} + \frac{f}{R} \cdot \frac{f}{k_i} + \left[ \frac{f}{R} \right] \cdot \left( \frac{f^2}{k_i \cdot k_{i-1}} + \dots + \frac{f^i}{\prod_{i=1}^M k_i} \right) - \frac{x_i}{x_d} + \frac{1}{x_d} \cdot \frac{U_i}{L_i} \sum_{\rho=1}^m v_{j,\rho} \cdot r_{i,\rho} = F_2^m(R), \quad (1)$$

где  $R$  – флегмовое число;  $L_d$  – флегма;  $L_i$  – расход жидкости на тарелке, моль/с;  $U_i$  – удержание жидкости на тарелке, моль;  $k$  – константа парожидкостного равновесия;  $f = L/G$  – внутренняя флегма;  $x$  – мольная доля компонента в жидкой фазе;  $i, d$  – индексы номера ступени разделения и

Тепловой баланс:

$$f \cdot \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{R} \cdot \left( \frac{f}{R} + \frac{\prod_{i=1}^M f_i}{R} + \frac{r_d}{H_d} \cdot \frac{\prod_{i=1}^M f_i}{R} + \dots + \frac{r_d}{H_d} \cdot \frac{\prod_{i=1}^M f_i}{R} - \frac{r_d}{H_d} \cdot \frac{\prod_{i=1}^M f_i}{R} + \frac{r_i}{H_d} - \frac{r_d}{H_d} \right) + \frac{r_d}{H_d} \right) + \frac{\Delta H_{x.p.}}{H_d} \cdot \frac{U_i}{L_i} \cdot \sum_{\rho=1}^m v_{j,\rho} \cdot r_{i,\rho} - \frac{H_{G_{i+1}}}{H_d} = F_2^h(R). \quad (2)$$

Здесь  $r$  – удельная теплота испарения жидкости, Дж/моль;  $H_{G_{i+1}}$  – энтальпия пара, Дж/моль;  $\Delta H_{x.p.}$  – тепло химической реакции, Дж/моль;  $M$  – число тарелок в реакционной секции колонны. Верхние индексы  $m, h$  относятся к функциям материального и теплового баланса соответственно; нижний индекс 2 – к ректификационной секции колонны.

Уравнение скорости химической реакции [3]:

$$r = k_f \cdot \left( \frac{\alpha_{i-but}}{\alpha_{MeOH}} - \frac{\alpha_{MTBE}}{K_{eq} \alpha_{MeOH}^2} \right), \quad (3)$$

где  $k_f = 3.67 \cdot 10^{12} \cdot e^{-\frac{11110}{T}}$  – константа прямой

Таблица 1. Входные материальные потоки

Поток	Условия	
изобутилен	Температура	350 К
	Давление	1100 кПа
	Мольный расход	195 моль/с
<i>n</i> -бутен	Тарелка питания	№ 10
	Температура	350 К
	Давление	1100 кПа
метанол	Мольный расход	350 моль/с
	Тарелка питания	№ 10
	Температура	320 К
	Давление	1100 кПа
	Мольный расход	215.4 моль/с
	Тарелка питания	№ 9

Математическая модель реакционной секции колонны синтеза МТБЭ в безразмерной форме представлена следующими уравнениями [6] (индекс компонента для простоты опущен):

Материальный баланс по компоненту:

дистиллятора соответственно;  $v_{j,\rho}$  – стехиометрический коэффициент  $j$ -го вещества в реакции с номером  $\rho$ ;  $r_{i,\rho}$  – удельная скорость химической реакции с номером  $\rho$  на тарелке  $i$ . Составлено 4 уравнения материального баланса типа (1), 3 из них – независимые.

реакции, моль/с;  $K_{eq} = e^{(-16.3 + \frac{6820}{T})}$  – константа химического равновесия;  $\alpha_{i-but}$ ,  $\alpha_{MeOH}$ ,  $\alpha_{MTBE}$  – значения активности изобутилена, метанола и МТБЭ соответственно.

Выявить стационарные состояния для любых фиксированных значений режимных и конструктивных параметров можно, записав уравнения покомпонентного баланса, как зависимости суммарного подвода и отвода вещества на тарелке от концентрации целевого продукта МТБЭ. Точки пересечения кривых подвода и отвода соответствуют стационарным состояниям процесса при заданных значениях параметров. Уравнения прихода и расхода для продукта реакции, при условии постоянства мольных потоков

жидкости и пара в пределах реакционной зоны:

$$\left\{ \begin{aligned}
 F^{\text{подвод}} &= \frac{L_i \cdot D}{L_i + D} + \frac{L_i \cdot D}{L_i + D} \cdot \frac{L_i}{(L_i + D) \cdot k_i} + \left[ \frac{L_i \cdot D}{L_i + D} \right] \cdot \left( \frac{L_i}{L_i + D} \right)^2 + \dots + \left( \frac{L_i}{L_i + D} \right)^i + \frac{1}{x_d} \cdot U_i \cdot \left( k_f \frac{x^{i\text{-but}} \cdot \gamma^{i\text{-but}}}{x^{\text{MeOH}} \cdot \gamma^{\text{MeOH}}} \right) \\
 F^{\text{отвод}} &= L_i \cdot \frac{x_i}{x_d} + \frac{1}{x_d} \cdot U_i \cdot \left( k_f \frac{x^{\text{MTBE}} \cdot \gamma^{\text{MTBE}}}{K_{\text{eq}} (x^{\text{MeOH}} \cdot \gamma^{\text{MeOH}})^2} \right)
 \end{aligned} \right. \quad (4)$$

$i=1,2,\dots,s$

Здесь  $s$  – количество ступеней в реакционной зоне колонны;  $\gamma^{i\text{-but}}$ ,  $\gamma^{\text{MeOH}}$ ,  $\gamma^{\text{MTBE}}$  – значения коэффициентов активности изобутилена, метанола и МТБЭ соответственно. Перевод функций подвода и отвода вещества из безразмерных единиц в единицы расхода осуществляется путем умножения на расход жидкости на ступени разделения. Протяженность реакционной зоны колонны – с 3 по 10 ступень разделения [13], таким образом,  $s=8$ . Уравнение теплового баланса исключено, поскольку принята постоянная температура в пределах реакционной зоны  $T=370$  К [2]. Флегмовое число  $R=5$  [13].

На рис. 2 представлены зависимости функций подвода и отвода вещества от концентрации МТБЭ.

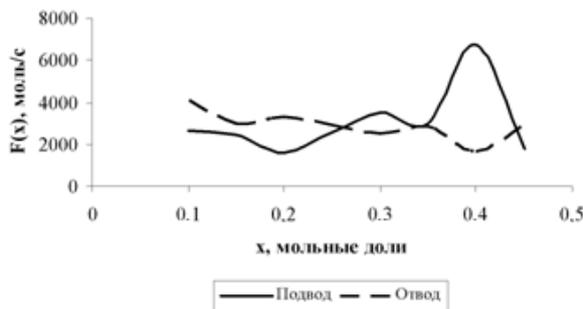


Рис. 2. Множественность стационарных состояний в реакционной секции колонны в зависимости от концентрации МТБЭ.

Существенная нелинейность функций подвода и отвода вещества обусловлена зависимостью коэффициентов активности компонентов от температуры и состава [14].

В реакционной зоне возможны три стационарных состояния, соответствующие различным концентрациям компонентов смеси. Составы, соответствующие стационарным состояниям реакционной зоны колонны представлены в табл. 2.

Таблица 2. Составы материальных потоков, соответствующие стационарным состояниям в реакционной секции колонны

	$C_1$		$C_2$		$C_3$
$x^{i\text{-but}}$	0.3	$x^{i\text{-but}}$	0.26	$x^{i\text{-but}}$	0.2
$x^{\text{MeOH}}$	0.33	$x^{\text{MeOH}}$	0.28	$x^{\text{MeOH}}$	0.22
$x^{\text{MTBE}}$	0.26	$x^{\text{MTBE}}$	0.35	$x^{\text{MTBE}}$	0.44
$x^{n\text{-but}}$	0.11	$x^{n\text{-but}}$	0.11	$x^{n\text{-but}}$	0.14
$S, \%$	36.8	$S, \%$	45.3	$S, \%$	57.9

Как видно из табл. 2, наиболее предпочтительным является стационарное состояние  $C_3$ , которое соответствует наибольшему выходу целевого продукта в реакционной секции колонны ( $S$  – степень конверсии изобутилена, %).

Таким образом, в рамках данной работы был рассмотрен подход к определению множественности стационарных состояний выхода реакционно-ректификационного процесса. Показано, что в рассматриваемой системе существует три стационарных состояния, характеризующихся различным выходом целевого продукта.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Серафимов Л.А., Тимофеев В.С., Писаренко Ю.А., Солохин А.В. Технология основного органического синтеза. Совмещенные процессы. – М.: Химия, 1993. 416 с.
2. Hauan S., Hertzberg T. Why methyl *tert*-butyl ether production by reactive distillation may yield multiple solutions // *Industr. & Eng. Chem. Res.* 1995. V. 34. № 3. P. 987–991.
3. Singh B.P. Steady state analysis of reactive distillation using homotopy continuation // *Chem. Eng. Res. & Design.* 2005. V. 83 (A8). P. 959–968.
4. Muller D., Marquardt W. Experimental verification of multiple steady states in heterogeneous azeotropic distillation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997. V. 36. P. 5410–5418.
5. Шувалов А.С., Малышева М.А., Писаренко Ю.А. Оценка возможности и условий реализации стационарных состояний в реакционно-ректификационном процессе // *Теор. основы хим. технологии.* 2003. Т. 37. № 5. С. 497–507.
6. Balogh J., Csendes T., Stateva R.P. Application of a stochastic method to the solution of the phase stability problem: Cubic equations of state // *Fluid Phase Equilibria.* 2003. V. 212. P. 257–267.

7. Waschler R., Pushpavanam S., Kienle A. Multiple steady states in two-phase reactors under boiling conditions // *Chem. Eng. Sci.* 2003. V. 58. № 1. P. 2203–2214.
8. Farhang J., Seader J.D., Saeed K. Global solution approaches in equilibrium and stability analysis using homotopy continuation in the complex domain // *Comp. & Chem. Eng.* 2007. V. 32. № 10. P. 2333–2345.
9. Писаренко Ю.А., Бирюков Д.М. Полистационарность в непрерывном процессе равновесного открытого испарения с химической реакцией // *Вестник МИТХТ.* 2008. Т. 3. № 5. С. 44–49.
10. Писаренко Ю.А., Данилов Р.Ю., Серафимов Л.А. Возможные виды разделения в непрерывных совмещенных реакционно-ректификационных процессах // *Теор. основы хим. технологии.* 1996. Т. 30. № 6. С. 641–649.
11. Солохин А.В., Назанский С.Л., Тимофеев В.С. Анализ возможности реализации принципа перераспределения полей концентраций для реакционно-ректификационных процессов // *Теор. основы хим. технологии.* 2005. Т. 39. № 2. С. 115–119.
12. Yang Bolun [et al.] Multiplicity analysis in reactive distillation column using ASPEN PLUS // *Chinese J. Chem. Eng.* 2006. V. 14. № 3. P. 301–308.
13. Самборская М.А., Кравцов А.В., Митянина О.Е. Формирование математической модели и исследование множественности стационарных состояний реакционно-ректификационного процесса // *Изв. Томского политехн. университета.* 2011. Т. 319. № 9. С. 90–95.
14. Кравцов А.В., Самборская М.А., Деньгина О.Е. Моделирование парожидкостного равновесия в системе «изобутилен – *n*-бутан – метанол – МТБЭ» // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт.* 2009. № 8. С. 11–14.