

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЦИРКУЛЯЦИИ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ СЛОЖНЫХ ОБРАТИМЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

А.В. Солохин, профессор, С.Л. Назанский, доцент,

Т.В. Миляева, аспирант

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

e-mail: nazanski@yandex.ru

В работе показана возможность использования рециркуляции реагентов и побочных продуктов реакции для достижения высоких значений конверсии и селективности на примере обратимых параллельных и последовательных реакций.

By the example of reversible parallel and consecutive reactions the possibility of using reagents and side products recycling in order to obtain high conversion and selectivity values was investigated.

Ключевые слова: рециркуляционные системы, параллельные реакции, последовательные реакции, конверсия, селективность.

Key words: recycled systems, parallel reactions, consecutive reactions, conversion, selectivity.

Во многих промышленных производствах процессы синтеза целевых продуктов проводятся в достаточно жестких условиях, что приводит к протеканию ряда сложных побочных реакций.

Все сложные реакции можно разделить на два основных типа: параллельные реакции и последовательные (консекутивные) реакции. Одним из количественных показателей эффективности протекания сложных химических реакций являются величина селективности.

Очевидно, что для достижения высокого значения селективности процесса необходимо обеспечить низкое значение скорости образования побочных продуктов по отношению к скорости образования целевых продуктов.

В общем случае скорость химической реакции является функцией от констант скоростей реакции и концентрации компонентов реакционной смеси в химическом реакторе.

$$w = w(\bar{k}, \bar{x}) \quad (1)$$

Таким образом, избирательное влияние на скорость химической реакции возможно через изменение констант скоростей и концентраций в реакционной зоне.

Из уравнения Аррениуса

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{R_c T}} \quad (2)$$

следует, что воздействие на значения константы скорости возможно за счет варьирования температуры или изменения энергии активации, путем введение в систему катализатора.

К сожалению, в ряде случаев использование селективного катализатора и оптимального температурного режима ведения процесса не позволяет получить одновременно высокие значения величин селективности и конверсии для сложных химических реакций.

Однако, если сложные химические реакции являются обратимыми то появляется воз-

можность одновременно получать высокие значения селективности и конверсии как для параллельных, так и последовательных реакций за счет использования рециркуляции побочных продуктов.

Известно, что использование рециркуляции не прореагировавшего реагента позволяет существенно повысить скорость реакции и соответственно увеличить производительность реакционной зоны вплоть до обеспечения в системе в целом полной конверсии реагента [1].

Например, для реакции типа $A \leftrightarrow B$ при следующем распределении температур кипения компонентов $t_A^0 < t_B^0$, для обеспечения полной конверсии реагента А, может быть предложена рециркуляционная схема (рис. 1), состоящая из реактора и ректификационной колонны [2]. Здесь и в последующих схемах будем полагать, что используется реактор идеального смешения, а ректификационная колонна обладает бесконечной эффективностью по разделению.

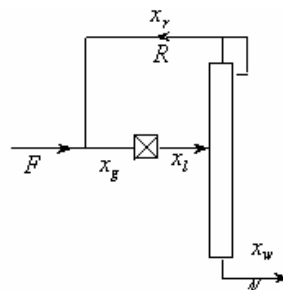


Рис. 1. Рециркуляционная схема.

Ранее было показано [3], что данная рециркуляционная схема обеспечивает полную конверсию реагента А, т.е. при некотором потоке рецикла R в кубовом потоке отсутствует реагент А.

Очевидно, что при определенной организации процесса рециркуляция может приводить не к повышению скорости реакции, а к ее снижению, в пределе доведя ее до нуля, т.е. полностью подавлять протекание реакции. Если предположить, что рассмотренная выше реакция является побочной (нежелательной), то для ее подавления может быть предложена рециркуляционная схема, предполагающая рециркуляцию продукта В (рис. 2).

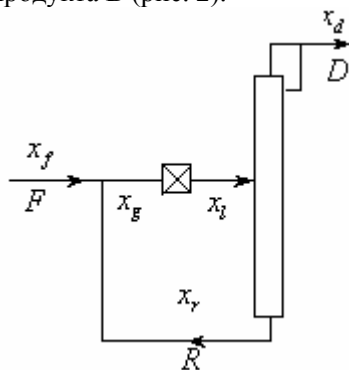


Рис. 2. Рециркуляционная схема, обеспечивающая нулевую конверсию реагента А.

На рис. 3 представлены качественные зависимости составов потоков от величины потока рецикла. Из представленных данных видно, что при некотором потоке рецикла $R_{\min}$ концентрации на входе в реактор x_g и на его выходе x_l становятся одинаковыми и равными химически равновесной концентрации x_p .

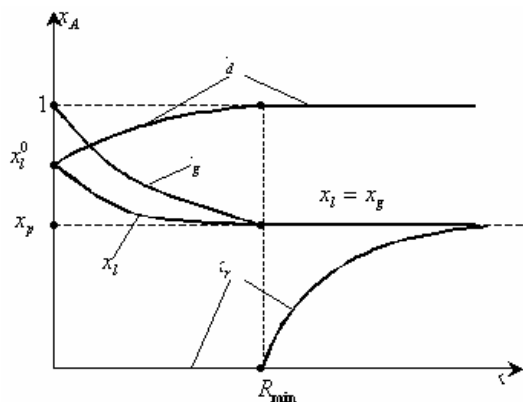


Рис. 3. Зависимость концентраций реагента А в потоках схемы от величины рецикла.

Следовательно, скорость реакции и производительность реактора становятся равными нулю, и поток на выходе из системы содержит только реагент А. Таким образом, протекание нежелательной реакции может быть полностью подавлено. Очевидно, чем больше химическое равновесие смещено в сторону продукта В (чем выше концентрация продукта В в химически равновесном составе), тем большее количество рециркулирующего потока В должно быть смешано с исходным питанием, для получения

химически равновесного состава. Таким образом, при возрастании константы равновесия K_p будет увеличиваться величина $R_{\min}$, и в пределе для необратимой реакции величина необходимого значения рецикла будет равна бесконечности. Т.е. рассмотренный прием уменьшения скорости реакции может быть использован на практике только для обратимых химических реакций.

В табл. 1 представлены результаты численного моделирования (с использованием программы ChemCad) рециркуляционной системы (рис. 2) при следующих значениях конструктивных и режимных параметров: поток питания на входе в систему $f_A = 1$ кмоль/час; величина потока рецикла $R = 1$ кмоль/час; объем реактора $V = 0.1 \text{ м}^3$; константы скоростей реакции $k^+ = k^- = 6.328 \text{ ч}^{-1}$; высота колонны 20 теоретических тарелок; подача питания на 10-ю тарелку; флегмовое число $R_f = 2$; относительная летучесть компонентов $\alpha_{AB} = 3$.

Таблица 1. Результаты численного моделирования.

Состав потоков (мольные доли)				
комп.	x_d	x_r	x_l	x_g
А	0.999	0.001	0.500	0.501
В	0.001	0.009	0.500	0.499

Из представленных данных видно, что конверсия по реагенту А близка к нулю (компонент В практически отсутствует в выходном потоке дистиллята), при этом концентрация реагента А на входе и выходе из реактора практически одинакова и соответствует химически равновесной концентрации, что говорит о практически нулевой производительности реактора.

Рассмотрим простейший случай двух обратимых параллельных реакций $A \leftrightarrow B$ и $A \leftrightarrow C$, в которых вещество В является целевым продуктом, а вещество С – побочным при следующем распределении температур кипения $t_A^0 < t_C^0 < t_B^0$. Для данного случая может быть предложена рециркуляционная схема (рис. 1), состоящая из реактора и ректификационной колонны, позволяющая потенциально достигать полной конверсии и селективности. При этом полная конверсия достигается за счет рециркуляции реагента А, а полная селективность – за счет рециркуляции побочного продукта С, которая обеспечивает нулевую скорость побочной реакции.

На рис. 4 представлены результаты расчета, полученные аналитическим решением системы материальных балансов схемы (рис. 1) с использованием таблиц Excel, при $f_A = 1$ кмоль/ч,

$k_1^+ = k_1^- = k_2^+ = k_2^- = 50$ кмоль/(м³ч) и значении объема реактора $V = 0.1 \text{ м}^3$. Из рисунков видно, что при наращивании величины рецикла до $R_{\min 1}$ конверсия увеличивается до 100% при постоянном значении селективности. При дальнейшем увеличении рецикла наблюдается рост селективности до ее максимального значения 100% при $R = R_{\min 2}$.

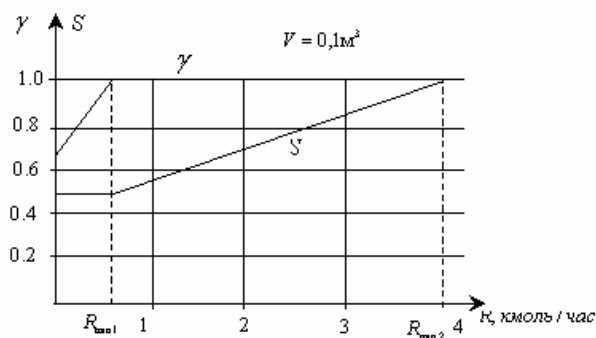


Рис. 4. Зависимость конверсии γ и селективности S от величины потока рецикла.

В случае, когда целевой продукт является средне кипящим компонентом $t_A^0 < t_B^0 < t_C^0$ для обеспечения полной конверсии и селективности требуется рециркуляционная схема, включающая две ректификационные колонны (рис. 5).

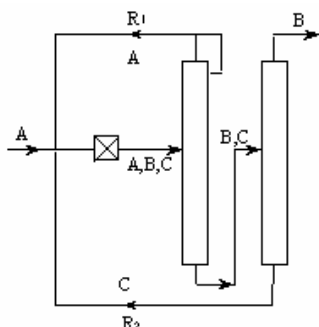


Рис. 5. Рециркуляционная схема для случая среднекипящего целевого продукта.

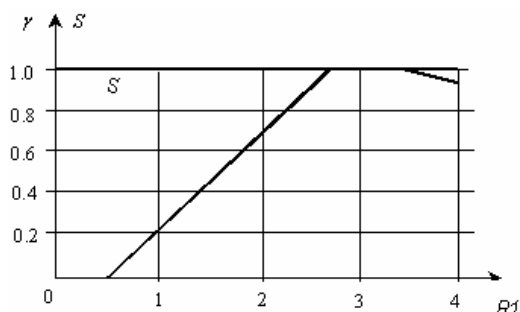


Рис. 6. Зависимость конверсии и селективности от величины потока рецикла R_1

На рис. 6 представлена аналитическая зависимость конверсии и селективности от величины первого рецикла R_1 при закреплённом значении

второго рецикла R_2 . Из полученных данных следует, что существуют наборы значений R_1 и R_2 , при которых рециркуляционная схема (рис. 5) позволяет достигать полной конверсии и селективности.

В случае последовательной обратимой реакции типа $A \leftrightarrow B \leftrightarrow C$, когда компонент В является тяжело кипящим целевым продуктом ($t_A^0 < t_C^0 < t_B^0$), для обеспечения полной конверсии и селективности может быть использована рециркуляционная схема, представленная на рис. 7.

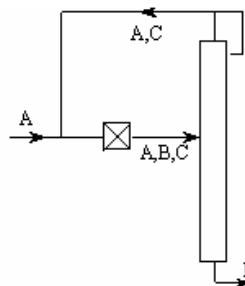


Рис. 7. Рециркуляционная схема.

При другом распределении температур кипения $t_A^0 < t_B^0 < t_C^0$ для достижения полной конверсии и селективности следует использовать рециркуляционную схему, состоящую из двух ректификационных колонн (рис. 8).

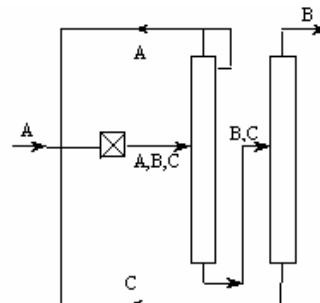


Рис. 8. Рециркуляционная схема для случая среднекипящего целевого продукта.

Проведенное аналитическое и численное моделирование подтвердило возможность использования предложенных рециркуляционных схем для достижения полной конверсии и 100% селективности для случая последовательных обратимых химических реакций при различном распределении температур кипения компонентов реакционной смеси.

Таким образом, можно утверждать, что в случае обратимых сложных химических реакций использование рециркуляции реагентов и побочных продуктов позволяет синтезировать принципиальные технологические схемы, теоретически обеспечивающие полную конверсию и 100% селективность.

Следует отметить, что указанный подход не исключает поиск оптимального температурного режима и селективного катализатора, исполь-

зование которых будет способствовать снижению необходимых потоков рецикла и объема реактора.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

A, B, C – обозначения веществ, участвующих в химических реакциях; D – поток дистиллята, кмоль/ч; E – энергия активации, Дж/моль; F – поток питания в систему, кмоль/ч; f_A – количество реагента A , поступающего на вход в систему, кмоль/ч; k – константа скорости химической реакции, ч⁻¹; k_0 – предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса, ч⁻¹; $\bar{k}$ – вектор констант скоростей; k_i^+ – константа скорости прямой i -ой реакции, кмоль/(м³ч); k_i^- – константа скорости обратной i -ой реакции, кмоль/(м³ч); R – поток рецикла, кмоль/ч; R_G – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К); R_f – флегмовое число ректификационной колонны; $R_{\min}$ – минимальный поток рецикла, кмоль/ч; $R_{\min 1}$ – минимальный поток рецикла, необходимый для достижения полной конверсии, кмоль/ч; $R_{\min 2}$ – минимальный поток рецикла, необходимый для достижения 100-й селективности, кмоль/ч; S – селективность; T – температура, К; t_A^0, t_B^0, t_C^0 – температуры кипения веществ A, B и C соответственно К; V – объем реактора, м³; W – поток кубового продукта, кмоль/ч; w – скорость химической реакции, кмоль/(м³ч); $\bar{x}$ – вектор состава; x_A – концентрации компонентов A , мольные доли; x_g – мольная доля реагента в потоке на входе в реактор; x_l – мольная доля реагента в потоке на выходе из реактора; x_l^0 – концентрация реагента A в реакторе в отсутствии рецикла, мольные доли; x_r – мольная доля реагента в потоке рецикла; x_w – мольная доля реагента в кубовом продукте; x_p – химически равновесный состав, мольная доля;

ГРЕЧЕСКИЕ БУКВЫ

α_{AB} – относительная летучесть компонентов; γ – конверсия

ИНДЕКСЫ

A, B, C – обозначения веществ, участвующих в химических реакциях; d – дистиллят колонны; i, j – номер реакции; g – вход в реактор; l – выход из реактора; r – рецикл; w – кубовый поток колонны; p – равновесие.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Солохин, А. В. Системный анализ рециркуляционных и совмещенных реакционно-ректификационных процессов : дисс... докт. техн. наук : 05.17.04 / Солохин Аркадий Викторович. – М., 1996. – 262 с.
2. Анализ возможных стационарных состояний системы реактор-ректификационная колонна с рециклом для реакции типа $A+B=C$ / С. Л. Назанский, А. В. Солохин, С. А. Благов, В. С. Тимофеев // Теор. основы хим. технологии. – 1999. – Т. 33, № 3. – С. 292–298.
3. Сравнительный анализ системы реактор-колонна и совмещенного реакционно-ректификационного процесса на основе энергетических затрат / С. А. Благов, А. В. Солохин, С. А. Клемешова, В. С. Тимофеев // Теор. основы хим. технологии. – 1995. – Т. 29, № 1. – С. 15-21.